Über das anodische Verhalten des Eisens.

Dipl.-Ing. Karl Muench.

Über

das anodische Verhalten des Eisens.

Von der
Kgl. Technischen Hochschule zu München
zur Erlangung der Würde eines
Doktors der technischen Wissenschaften
(Doktor-Ingenieurs)
genehmigte Dissertation.

Referent:
Prof. Dr. Wilhelm Muthmann.

Korreferent:
Prof. Dr. Gustav Schultz.

ACAD.
LAND.BAT.
BIBL.

Vorgelegt von
Dipl.-Ing. **Karl Muench**
aus **Kaiserslautern.**

Tag der Annahme der Dissertation: 4. Dezember 1912.
Tag der mündlichen Prüfung: 14. Dezember 1912.

Rothenburg o. Tbr.
Druck der J. P. Peterschen Buchdruckerei
1913.

Herrn Generalkonsul August Buisson

in München

zugeeignet.

Die vorliegende Arbeit wurde im elektrochemischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu München ausgeführt.

Ich möchte auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Hofer, meinen herzlichsten Dank sagen für die Überweisung dieser Arbeit und für das Wohlwollen und die freundliche Unterstützung, die ich während meiner Studienzeit und insbesondere bei Ausführung der Arbeit von seiner Seite erfahren durfte.

Ebenso sei mir gestattet, dem Vorstande des Laboratoriums, Herrn Professor Dr. Muthmann, für sein freundliches Interesse, das er mir stets entgegenbrachte, meinen besten Dank auszusprechen.

❖ ❖ ❖

Über das anodiſche Verhalten des Eisens.

Dipl.-Ing. **Karl Muench.**

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546317_0048

Einleitung.

Sobald man eine metallische Elektrode als Anode in einer Metallsalzlösung benutzt, sendet dieselbe in der Regel Metallionen in Lösung; d. h. sie löst sich auf. Wird die ganze anodische Stromarbeit zur Bindung von Kationen verwendet, so hat man eine lösliche Anode vor sich; z. B. Ag, Cu, Pb, Zn. Dient dagegen die Stromarbeit zur Entladung von Anionen, so ist die Anode eine unlösliche (Pt). In letzterem Falle polarisiert sich die Anode bis zu dem Potential, bei welchem sich die betr. Anionen in freiem Zustande abscheiden.

Die dritte Möglichkeit in dem Verhalten der Anode besteht nun darin, daß Metalle, die normaler Weise sich anodisch aufzulösen vermögen, unter gewissen Umständen sich so hoch polarisieren lassen, daß die anodische Stromarbeit hauptsächlich in der Abscheidung von Anionen besteht. In diesem Falle muß man annehmen, daß dem Vorgang der Aussendung von Metallionen Reaktionswiderstände entgegenwirken. Das Austreten von Metallionen von der Anode zur Lösung erfolgt dann entweder gar nicht oder nur zum geringen Teil. Diesen Zustand einer Metallelektrode als Anode bezeichnet man mit dem Ausdruck „Passiv". Als passive Metalle gelten Cr, Ni, Co, Mn, Au, Mo, Wo, Ur, Vd, Nb, Ti und als am längsten bekannt das Eisen. Zur Untersuchung anodischer Vorgänge dieser Art hat sich die Aufnahme der Zersetzungsspannungskurve als sehr geeignet erwiesen. Da die Zersetzungsspannung die Mindestspannung ist, welche an zwei in einen Elektrolyten tauchende Elektroden von außen angelegt werden muß, damit dauernder Stromdurchgang und damit Elektrolyse stattfindet, ermöglicht ihre Bestimmung die Feststellung elektrolytischer Prozesse.

Denken wir uns z. B. Platinelektroden in Form sehr kleiner Spitzen in verdünnte Schwefelsäure eingetaucht und eine von Null Volt ansteigende Spannung auf das System geschaltet, so zeigt es sich, daß die an einem empfindlichen

Galvanometer eintretenden Ausschläge zuerst sehr klein sind und mit der Vergrößerung der Spannung nur langsam zunehmen, bis von einem bestimmten Punkt ab die Ausschläge sehr kräftig werden und außerordentlich stark zunehmen.

Trägt man dann in ein Koordinatensystem die angelegten Spannungen als Abszissen, die zugehörigen Stromstärken als Ordinaten ein, so erhält man demnach eine Stromspannungskurve, welche in dem Augenblick, in dem zur Entladung des in Frage kommenden Ions der nötige Spannungsbetrag an der Elektrode erreicht ist, einen sogenannten Knickpunkt zeigt. Das Auftreten des letzteren bei dieser Art der Untersuchung weist also auf den Eintritt eines chemischen Vorganges an der Elektrode hin.

Diese Erscheinungen treten in all den Fällen auf, bei welchen die an den Elektroden ausgeschiedenen Ionen mit dem Elektrodenmaterial nicht reagieren; wie das bei Platin meistens der Fall ist. Findet dagegen anodische Auflösung statt, so muß die Stromspannungskurve linear ansteigen, und es kann daher ein Knickpunkt nicht auftreten. Dieses Verhalten charakterisiert den sogen. aktiven Zustand dieser Metalle. Im Gegensatz dazu ist eine Reihe von Metallen bekannt, bei denen unter gewissen Bedingungen der ursprüngliche Lösungsvorgang aufhört, so daß die weitere Elektrolyse nur durch die Abscheidung der Anionen in freiem Zustand vor sich gehen kann. Es sind das die oben bereits genannten passiven Metalle. In der Stromspannungskurve äußert sich dieses Verhalten durch einen plötzlichen Absturz, indem die Stromstärke mit dem Aufhören des Lösungsvorganges sofort sehr stark heruntergeht. Die Versuche, die Passivität zu erklären, sind sehr zahlreich und die Ansichten über diesen Zustand demgemäß verschieden.

Als Entdecker der passiven Erscheinungen gilt James Keir; seine Beobachtungen hat er am Eisen gemacht. Die erste genauere Beschreibung einer großen Zahl eigener Versuche am Eisen hat Schönbein geliefert. Den ersten Versuch, die Passivität zu erklären, unternahm Faraday; er führte sie auf eine Oxydschicht zurück, welche auf der Oberfläche des Eisens gebildet wird, wenn dasselbe in Säuren von bestimm-

ter Konzentration eintaucht. Das unter dieser Schicht befindliche Eisen werde dadurch vor weiterer Auflösung geschützt. Diese Erklärung wurde allgemein angenommen, bis Hittorf auf Grund seiner Versuche am Chrom gegen die Oxydtheorie sich wandte. Er wies darauf hin, daß zwischen dem aktiven und passiven Zustand des Chroms unendlich viele Zwischenstufen liegen, so daß auf Grund dieser festgestellten Tatsache die Theorie der festen Oxydschicht nicht wahrscheinlich erscheint. Hittorf erklärte die Passivität am Chrom durch eine nicht genau bestimmbare Änderung des Metalls selbst; d. h. er nimmt einen Zwangszustand der Moleküle an. Krüger und Finkelstein suchten die passiven Erscheinungen durch Aufstellung einer neuen Wertigkeitstheorie zu erklären; metallisches Eisen soll darnach in zwei verschiedenen Modifikationen als zwei- und dreiwertiges Eisen vorkommen. Finkelstein sagt: „Passives Eisen ist ein dreiwertiges Eisen in metallischem Zustand.“ Sackur erklärt die Passivität als katalytische Vorgänge, wodurch jedoch erstere auf eine Erscheinung zurückgeführt wird, die in ihrem eigentlichen Wesen ebenfalls unbekannt ist. Fredenhagen führte auf Grund seiner Versuche die Passivität auf das Problem der Gasbeladung an ungreifbaren Elektroden zurück. Von Muthmann-Fraunberger wurde dieselbe erweitert zu der Annahme, daß Passivität wahrscheinlich bedingt sei durch den im Metall aufgelösten Sauerstoff. Ruer erklärt auf Grund seiner Untersuchungen über Eisen und Platin die Passivität beider Metalle mittelst der Oxydtheorie. Zu demselben Resultat kam Pick durch seine Versuche am Eisen; ferner Haber und Goldschmidt. Des weiteren Babarovsky durch seine Untersuchungen mit Magnesium. Coehn-Jacobsen haben auf Grund ihrer Versuche an Gold in cyankalischer Lösung die Oxydtheorie zur Schichttheorie verallgemeinert. Le Blanc führt die Erscheinung auf verlangsamte Reaktionsgeschwindigkeit bei der anodischen Auflösung zurück. In seiner Abhandlung: „Die elektrochemischen Kräfte der Polarisation“ sagt Le Blanc: „Die Passivität erscheint als qualitativ nichts besonderes; sie ist quantitativ insofern bemerkenswert, als die chemische Polarisation so stark geworden ist, daß die ausgeschiedenen

Radikale bezw. ihre Zersetzungsprodukte sichtbar werden.“ — Zu den verschiedenen Erklärungen kann erst später an der Hand der experimentellen Ergebnisse folgender Arbeit Stellung genommen werden.

Auf Grund der in der Einleitung gemachten Erwägungen wählte ich als Untersuchungsmethode für das Studium des anodischen Verhaltens des Eisens die Messung von Zersetzungsspannungen, da die bei der Spannungskurve auftretenden Unregelmäßigkeiten das Eintreten des passiven Zustandes erkennen lassen. Zuerst überzeugte ich mich von der Brauchbarkeit des Verfahrens durch Versuche mit Gold, welches schon Coehn-Jacobsen in gleicher Weise untersucht hatten. Ich konnte die Befunde dieser Forscher sehr gut wiedererhalten und wandte mich daher ohne weiteres bei meinen Untersuchungen über Eisen der gleichen Methode zu.

Die ersten Messungen geschahen in der gleichen Weise, wie Glaser seine Zersetzungsspannungen bestimmt hat. Die von Null Volt ansteigende äußere Spannung wurde von einem aus Platin-Iridium bestehenden, einen Meter langen Gefällsdraht mittelst eines Schleifkontaktes abgezweigt. Als Stromquelle diente eine Akkumulatorenzelle, deren Spannung 2 Volt betrug, so daß 1 mm des Gefällsdrahtes einer Spannungsdifferenz von 0,002 Volt entsprach. Zur Elektrolyse verwendete ich ein dreischenkeliges Gefäß aus Glas. Dasselbe bestand aus einer U-Röhre, an die vermittelst eines kurzen Rohrstückes, das einen Glashahn besaß, ein anderes zylindrisches Rohr angeschmolzen war. Die Kathode wurde in dem ersten Schenkelrohr, die Anode in dem zweiten untergebracht. Als Kathode verwendete ich Kupfer in normal — Kupfersulfatlösung, die sich in einer kleinen Tonzelle befand. Dies hatte den Zweck, an der Kathode ein konstantes Potential festzuhalten. Die Anode bestand aus Stricknadeldraht (Stahl). Die dazu verwendeten Stäbchen waren mittelst Siegellack in kleine Glasröhrchen eingekittet, so daß nur eine feine Spitze mit dem Elektrolyten in Berührung kam. Zur Erzielung einer geringen Oberfläche wurden die Eisenspitzen an den Enden zugefeilt. Die Elektrode tauchte so tief in die Anodenlösung ein, daß die Eisenspitze dem Hahnrohr möglichst nahe war,

um bei der Messung der Potentiale den Einfluß des Widerstandes des Elektrolyten zu verringern. Die Potentialmessungen geschahen nach der Kompensationsmethode mit einer $^1/_{10}$ n Kalomel-Elektrode, deren Heberohr in das zylindrische Rohrstück eintauchte. Die erhaltenen Potentialwerte wurden stets auf die Normalwasserstoff-Elektrode umgerechnet. Die bei der zunehmenden Spannung erhaltenen Ströme wurden mittelst eines in den Stromkreis eingeschalteten Drehspulen-Galvanometers mit Spiegelablesung (nach Edelmann) gemessen. Der Widerstand des Galvanometers betrug 3256 Ohm; seine Empfindlichkeit konnte nach Bedarf geändert werden. Es diente dazu ein Vorschaltwiderstand von 6744 Ohm und ein Shunt von Tausend, Hundert, Zehn, Eins, $^1/_{10}$, $^1/_{100}$, $^1/_{1000}$ Ohm. Die Ablesung der Galvanometer-Ausschläge geschah in der Regel, wenn nicht eigens vermerkt, in Zeiträumen von 1—2 Minuten. Die einzelnen Ausschläge wurden in ein Koordinatensystem eingetragen, welches als Ordinate die Stromstärke, als Abszisse die Spannungen enthielt. Ergab sich bei den Messungen ein Knickpunkt, so wurde das in diesem Punkt vorhandene Potential nach der Kompensationsmethode in Ostwaldscher Anordnung und unter Benutzung eines Kapillarelektrometers als Nullinstrument gemessen. Die benutzten Kompensationselemente wurden täglich mit einem Normal-Westonelement kontrolliert. Nach dieser Versuchsanordnung wurden Messungen an Eisenanoden in Lösungen von Natriumsulfat und Kaliumnitrat ausgeführt.

I.

Versuche in Natriumsulfat.

Dieser erste Versuch sollte zu einer vorläufigen Orientierung über die Erscheinungen dienen, die bei der allmählichen Vergrößerung der äußeren Spannung an dem als Anode verwendeten Eisen in einer Natriumsulfatlösung auftreten. Letztere war eine $^1/_1$ Normallösung. In der folgenden Tabelle sind die eingeschalteten Spannungen ausgedrückt in Zentimeter-Längen des Gefällsdrahtes und die dadurch erzielten Galvanometerausschläge angegeben. Bei diesem Versuch

wurden Potentialmessungen nicht ausgeführt. Die Ablesungen wurden bei der ersten Versuchsreihe eine Minute nach Stromschluß, bei der zweiten dagegen nach Ablauf von zwei Minuten vorgenommen. Während der Verschiebung des Schleifkontaktes war der Strom eine Minute lang ausgeschaltet.

Gefällsdraht	Ausschlag des Galvanometers	
cm	nach 1 Min.	nach 2 Min.
5	4,7	4,7
10	6,3	6,3
20	8,1	8,1
30	9,9	9,9
40	11,7	11,7
50	13,5	13,6
60	15,5	15,5
70	17,7	17,6
80	19,6	19,5
90	21,7	21,7

Aus der Tabelle ist zu ersehen, daß die durch das Galvanometer gemessene Stromstärke ungefähr proportional der äußeren Spannung ansteigt. Aus der Tatsache, daß die Ausschläge auch nach der zweiten Minute beinahe genau dieselben sind, wie nach der ersten, geht hervor, daß die Einstellung des Ausschlages schon nach einer Minute erreicht ist, und es eigentlich überflüssig erscheint, die jeweilige Messung länger als 1 Minute dauern zu lassen. Es ergibt sich ferner, daß unter diesen Bedingungen irgend ein anderer Vorgang als anodische Auflösung nicht eintritt; denn die erhaltene Zersetzungsspannungskurve bildet eine stetig ansteigende Gerade. Unmittelbar nach der Ausführung dieses Versuches wurde ein zweiter Versuch ohne Änderung der ganzen Anordnung von vorn begonnen, und es resultierten genau die gleichen Erscheinungen. Es hat also den Anschein, als ob auf diese Weise der Eintritt der Passivität nicht erfolgt.

Um zu beobachten, ob bei längerer Einschaltung eines stärkeren Stromes noch besonders bemerkenswerte Erscheinungen auftreten, überließ ich bei einem weiteren Versuch, nachdem der Punkt 60 des Gefällsdrahtes erreicht war, die

ganze Kombination bei Stromschluß eine Stunde sich selbst, ohne den Elektrolyten zu ändern. Nach Ablauf dieser Zeit begann ich die Messung von neuem, indem ich mit dem Schleifkontakt wieder auf den Anfang des Messdrahtes zurückging und wie zuerst in Intervallen von zwei Minuten die Spannung vergrößerte. Die Empfindlichkeit des Galvanometers war beibehalten worden. Bis zu 30 cm waren die Ausschläge am Galvanometer nahezu dieselben wie zuerst. Der nach einer Minute Stromschluß abgelesene Ausschlag betrug 9,5 Skalenteile, war also um ein wenig kleiner als bei der Messung im ersten Versuch (9,9). Während nun im ersten Versuch die Nadel auch nach zwei Minuten auf 9,9 blieb, ging im zweiten Fall innerhalb der gleichen Zeit der Ausschlag von 9,5 auf 8,5 zurück und blieb nun bis zum Beginn der nächsten Messung eine Minute lang konstant.

Als nun die äußere Spannung durch Verlegen des Kontaktes auf 40 erhöht wurde, schlug das Galvanometer zwar anfänglich noch bis zu 10 Teilstrichen aus; der Ausschlag nahm aber rasch ab und betrug nach einer Minute nur zwei Teilstriche, um nach einer weiteren Minute nahezu auf Null zurückzugehen. Gleichzeitig konnte an der Anode das Auftreten von Sauerstoffbläschen beobachtet werden. Das Eisen zeigt also in diesem Moment ganz die Eigenschaften der Passivität; während vorher Eisen mit den ankommenden SO_4-Ionen in Lösung ging, scheiden sich dieselben jetzt in freiem Zustand aus und zersetzen sich in normaler Weise mit Wasser unter Bildung von Schwefelsäure und Sauerstoffentwickelung.

Nach diesem Versuch erfolgte also der Eintritt der Passivität in der Natriumsulfatlösung zwischen den Punkten 30 und 40 des Messdrahtes. Die bei diesem Versuch erhaltenen Zahlenwerte sind in der folgenden Tabelle enthalten:

Gefällsdraht	Ausschlag des Galvanometers		
cm	sof. n. Str. Schluß	n. 1 Min.	n. 2 Min.
5	—	5,4	5,4
10	—	6,3	6,3
20	—	8,0	8,0

Gefällsdraht cm	Ausschlag des Galvanometers sof. n. Str. Schluß	n. 1 Min.	n. 2 Min.	
30	—	9,5	8,5	
40	10	2,0	0,8	
50	12,7	4,0	0,8	
60	14,3	...	0,9	Sauerstoffentwicklung
70	16,0	...	1,3	
80	17,2	...	1,9	
90	18,0	...	2,5	
100	19,0	...	3,8	

Konstruiert man aus diesen Werten die Zersetzungsspannungskurve, so weist dieselbe zwischen 30 und 40 cm einen steilen Abfall auf, durch den sich ein Knickpunkt ergibt. Nachdem bei Punkt 40 der Ausschlag von 8,5 auf 0,8 gefallen war, wurde auch diesmal wie bei allen vorhergegangenen Messungen der Strom eine Minute lang ausgeschaltet und erst darnach von neuem geschlossen. Die Messung ergab nun das merkwürdige Resultat, daß auch jetzt in ganz normaler Weise der anfängliche Aussschlag erfolgte, indem die Nadel bei Stromschluß zuerst auf 12,7 Teilstriche ging; nach einer Minute trat aber wieder ein starkes Sinken des Ausschlages auf 4,0 Teilstriche ein und nach weiteren zwei Minuten auf 0,8. Aus diesem Verhalten möchte man schließen, daß durch die Stromlosigkeit der passive Zustand wenigstens vorübergehend aufgehoben worden wäre und erst wieder durch den Stromdurchgang selbst hervorgerufen würde. Auch bei den folgenden Messungen dieses Versuches ist ein analoges Verhalten der Anode zu beobachten.

Bei der näheren Untersuchung der Eisenspitze zeigte es sich, daß sich während des einstündigen Stromdurchganges auf derselben ein Überzug gebildet hatte. Man konnte ihn leicht mittelst eines Glasstabes abstreifen. Die Hülle war von spröder, brüchiger Beschaffenheit, hatte eine grauschwarze Farbe und ergab mit Ferrocyankalium sofort Berlinerblau-Reaktion; also ein Beweis, daß eine Eisenoxydverbindung und zwar vielleicht in Form eines basischen Ferrisalzes vorlag. Dieselbe Eisenspitze wurde nun zu einem zweiten, etwas ab-

geänderten Versuch verwendet. Um sicher zu sein, daß ihr Anfangszustand derselbe war wie im vorhergegangenen Versuch, befreite ich die Spitze zunächst von dem Überzug und schmirgelte sie noch gut ab. Zum neuen Versuch verwendete ich eine frische Lösung von Natriumsulfat und konnte das gleiche Verhalten von zuerst konstatieren. Damit ist also bewiesen, daß die um die Eisenspitze vorhandene Schicht von größtem Einfluß auf das anodische Verhalten ist. Nun wurde bei diesem Versuch, nachdem die Spannung bis zu Punkt 30 gesteigert wurde und dabei ein Ausschlag von 9,9 Teilstrichen resultierte, der Strom unterbrochen und diesmal die Eisenspitze 18 Stunden bei Stromlosigkeit sich selbst überlassen. Bei einer darnach vorgenommenen Polarisation, die wieder von einer kleinen Spannung ab begonnen wurde, traten wie früher bei demselben Punkt (zwischen 30 und 40) die Erscheinungen auf, die auf Passivität schließen lassen. Die Galvanometernadel ging auf Null und es trat Sauerstoff-Entwicklung ein. Um die Anode hatte sich derselbe Überzug wie im vorigen Versuch gebildet.

Aus diesen Versuchen, bei denen Eisen in Natriumsulfat als Anode verwendet wurde, geht also hervor, daß sich bei einer bestimmten äußeren Spannung vollständig die Erscheinungen des passiven Zustandes erhalten lassen und es wurde konstatiert, daß das nur dann erfolgte, als die Anode sich mit einer Hülle bedeckt hatte, welche die Spitze dicht umschließt. Dabei ist es gleichgültig, wie diese Hülle entsteht; ob durch längeren Stromschluß oder dadurch, daß man die Eisenspitze ohne Strom genügend lange in der Lösung beläßt.

Um festzustellen, ob die vorgenommenen Messungen nicht ein zufälliges Ergebnis sei, wiederholte ich mit drei anderen Eisenspitzen, die aus demselben Material wie die anfangs verwendeten Elektroden bestanden, die Versuche. Sie verliefen in der gleichen Weise und die Messungen ergaben gute Übereinstimmung mit den obigen Zahlenwerten. Schließlich benutzte ich noch statt der Stahlspitzen weiches Eisen als Anode; ein Unterschied in elektrochemischer Hinsicht konnte nicht konstatiert werden. Bei der ersten Messungsreihe läßt sich immer der aktive Zustand beobachten; bei der Wieder-

holung der Polarisation dagegen gelangt man stets zu einem Punkt, bei dem die Passivität eintritt.

II.

Versuche in Kaliumnitrat.

In gleicher Weise wie mit Natriumsulfat wurde eine Versuchsreihe mit Kaliumnitrat ausgeführt, da das Anion einen großen Einfluß auf den Eintritt der Passivität haben muß. Die Kaliumnitratlösung war $^1/_1$ normal; die sonstigen Anordnungen blieben die gleichen wie beim Natriumsulfat. Die Anode war eine Eisenspitze aus Stahl (wie oben). Der Versuch wurde ebenfalls mit geringer Spannung begonnen und durch allmähliches Vergrößern derselben erhielt ich ein ganz analoges Resultat wie bei dem Sulfat, was aus folgender Tabelle hervorgeht:

Gefällsdraht	Ausschlag des Galvanometers	
cm	nach 1 Min.	nach 2 Min.
5	4,0	4,0
10	5,5	5,5
20	6,9	6,9
30	7,8	7,9
40	10,0	10,0
50	11,8	11,8
60	13,5	13,5
70	15,5	15,5
80	17,4	17,4
90	19,8	19,8

Auch hier nahm die Stromstärke nahezu proportional der Spannung zu und es konnte lediglich eine anodische Auflösung des Eisens festgestellt werden. Wie bei dem Versuch im Natriumsulfat begann ich dann unter Beibehaltung des benutzten Elektrolyten (Kaliumnitrat) die Polarisation von neuem, indem ich den Schleifkontakt auf den Anfang des Gefällsdrahtes verlegte. Bei diesem Versuch wurden gleichzeitig mit diesen Messungen auch die Anodenpotentiale bestimmt:

Gefällsdraht	Galvanometerausschlag		Potential
cm	b. Beginn	n. 2 Min.	Volt
1	3,5	3,5	— 0,094
20	6,3	6,3	— 0,214
30	7,8	7,7	— 0,264
40	über die Teilung	1,3	— 1,063
50	„	0,7	— 1,253
60	„	0,8	— 1,523
70	„	0,9	— 1,673
80	„	1,9	— 1,765

Aus der Tabelle ist zu entnehmen, daß bis zu Punkt 30 des Meßdrahtes die Ausschläge des Galvanometers dieselben sind wie bei der ersten Polarisation. Nach zwei Minuten Versuchsdauer ging dann allerdings die Nadel von 7,8 auf 7,7 zurück. Bei 40 (cm) schlug auf Stromschluß die Galvanometernadel über die Teilung der Skala aus, um jedoch sofort zurückzugehen und nach zwei Minuten konstant zu bleiben. Währenddessen ist das Potential immer negativer geworden und bei 40 (cm) trat der Potentialsprung von - 0,264 Volt auf — 1,063 Volt ein. Gleichzeitig begann Sauerstoffentwicklung an der Anode. Es ist also auch bei der Nitratlösung zwischen 30 und 40 des Meßdrahtes Passivität eingetreten und das NO_3-Ion entlädt sich ebenfalls unter Sauerstoffentwicklung an der Anode. Ein Unterschied zwischen den beiden Versuchen in Natriumsulfat und Kaliumnitrat besteht darin, daß im Kaliumnitrat schon die einmalige Wiederholung der Polarisierung genügte, um Passivität hervorzurufen. Bei der Sulfatlösung war es notwendig, die Anode des öfteren zu polarisieren. Es wird also das Eisen bei der Entladung der NO_3-Ionen rascher passiv, als bei der Gegenwart von SO_4-Ionen.

Nach Schluß des Versuches (Fe in KNO_3) zeigte es sich, daß um die Eisenspitze eine Hülle gebildet war, die gleichfalls als Eisen-Sauerstoff-Verbindung identifiziert wurde. Ich führte nun mit derselben Eisenspitze einen neuen Versuch aus; nur wurde diesmal der Überzug entfernt und die Eisenspitze sauber abgeschmirgelt. Nachdem außerdem die Kalium-

nitratlösung durch eine frische ersetzt war, polarisierte ich die Anode von neuem, und zwar begann ich mit der Spannung des Punktes 1 des Meßdrahtes. Bis zu Punkt 30 waren die Ausschläge des Galvanometers wieder dieselben wie im vorigen Versuch. Das Potential bei 30 war — 0,282 Volt (gegen — 0,264 Volt im ersten Fall). Darauf unterbrach ich den Strom (analog dem Versuch mit Kaliumsulfat) und ließ so die Anode 20 Stunden lang in der Nitratlösung. Die nach Ablauf dieser Zeit vorgenommenen Messungen ergaben beinahe dieselben Daten wie nach längerem Stromschluß. Auch jetzt hatte sich wieder um die Anode die Hülle gebildet, die als Eisen-Sauerstoff-Verbindung erkannt wurde. Dem Versuch zufolge erscheint es auch in der Nitratlösung zur Erzielung des passiven Zustandes notwendig, daß um die Anode ein Überzug gebildet wird, der das weitere Inlösunggehen des Eisens zu hindern sucht. Bei beiden Versuchsreihen war es gleichgültig, auf welche Weise diese Hülle erhalten wurde (sowohl beim Natriumsulfat als bei Kaliumnitrat). Längerer Stromschluß bei 30 oder längeres Verweilen der Elektrode bei Stromlosigkeit in Elektrolyten führten zu dem gleichen Resultat. Lediglich dadurch unterschieden sich beide Elektrolyte, daß im Natriumsulfat die Hülle später erhalten wurde als im Kaliumnitrat; so daß der Einfluß der Hülle bei letzterem viel stärker ist als bei dem Sulfat.

Versuche in größerem Maßstabe.

Die Beobachtung der anodischen Vorgänge wurde durch die geringe Oberfläche der Eisenspitze sehr erschwert. Ferner war sie zur Vornahme quantitativer Versuche ungeeignet. Aus diesen Gründen wurde bei der Weiterführung der Versuche eine viel größere Eisenelektrode verwendet, die von folgender Beschaffenheit war. Ein schmiedeeiserner Zylinder von der Höhe 3 cm und dem Durchmesser ½ cm besaß am oberen Ende eine stielartige 5 cm lange Fortsetzung, die zur Verbindung mit der Zuleitung des Stromes diente. Die Elektrode war aus einem größeren Schmiedeeisenstück auf der Drehbank

hergestellt worden. Alle im Laufe der Untersuchungen benutzten Eisenanoden waren aus demselben Material. Die Verwendung einer größeren Elektrode ermöglichte weitere, für das Studium der anodischen Vorgänge wichtige Beobachtungen. So ließ sich in der aktiven Periode der Eisenelektrode die durch entstehendes Eisensalz auftretende Schlierenbildung direkt beobachten und auch das Auftreten von Sauerstoff im passiven Zustand war viel leichter zu konstatieren.

Mit der Änderung der Elektrode geschah eine entsprechende Abänderung der ganzen Versuchsanordnung, die dann für alle Untersuchungen definitiv beibehalten wurde. Zur Vornahme der Elektrolyse benutzte ich einen Glaszylinder von dem Fassungsvermögen 250 ccm. Der Zylinder war verschlossen durch einen vierfach durchbohrten Gummistöpsel, der zur Einführung der nötigen Apparatebestandteile diente:

1. Die Anode. Sie wurde durch die mittlere Bohrung eingeführt und war ein schmiedeeiserner Zylinder von der oben beschriebenen Form und Größe. Die Elektrode wurde oben von einer Messingklammer festgehalten; letztere ermöglichte das bequeme Herausnehmen der Anode, so daß Gewichtsverluste derselben bestimmt werden konnten. An die Messingklammer war ein Kupferdraht angelötet, der durch eine luftdicht abgeschlossene kleine Glasröhre zum positiven Pol der Stromquelle führte.
2. Die Kathode. Sie bestand aus einem Platindraht und war durch eine seitliche Bohrung des Abschlußstöpsels eingeführt. Der Platindraht war, soweit er in den Elektrolyten eintauchte, zu einem horizontal liegenden Kreis gebogen. Damit bezweckte ich, daß die Anode, welche im Mittelpunkt dieses Kreises angebracht war, von der Kathode nach allen Seiten gleichen Abstand hatte. Oben war der Platindraht durch eine gasdicht abgeschlossene Glasröhre geführt.
3. In eine andere seitliche Bohrung führte ein zur Kapillare ausgezogenes Glasrohr, dessen feine End-

spitze dicht an der Anode anlag. Das obere Ende wurde mit einer Kalomel-Normal-Elektrode in Verbindung gebracht zwecks Potentialmessung. Die genauere Beschreibung dieser Anordnung folgt weiter unten.

4. Die vierte Bohrung diente dazu, ein Glasrohr einzuführen, welches zum Einfüllen des Elektrolyten benutzt wurde.
5. Am Boden des Zylinders war noch eine Abflußröhre mit einem Glashahn angeschmolzen, so daß es möglich war, den Elektrolyten abzulassen, ohne den ganzen Apparat auseinanderzunehmen.

Bei allen Versuchen wurden die variablen Spannungen von einem Gefällsdraht abgezweigt, dessen Enden mit einer Akkumulatorenbatterie von 4 Volt verbunden waren. Der Meßdraht bestand aus Nickelin, war 290 cm lang und auf eine Holzleiste mit Skala aufgezogen. Um das Anodenpotential messen zu können, wurde die Anode in dem jeweiligen Elektrolyten mit einer Normalelektrode zu einer Kombination zusammengestellt und deren elektromotorische Kraft bestimmt. Zu diesem Zweck verband ich die unter 3. angeführte Kapillare mit ihrem oberen Ende mit einem Schenkel eines T-Rohres, das mit seinem anderen Schenkel in ein kleines Becherglas tauchte, welches die Zwischenflüssigkeit (n/10 KCl) enthielt. In letzteres führte auch das Heberohr der Normalelektrode. Als solche diente eine n/10 Kalomelelektrode, deren Potential · 0,277 Volt auf Wasserstoff bezogen beträgt. Das T-Rohr besaß zwei eingeschliffene Glashähne. Um das Rohr zu füllen, wurde an dem Ansatzrohr, das sich in der Mitte zwischen den beiden Hähnen befand, angesaugt und dabei ein Glashahn geöffnet, bis die Flüssigkeit zur Ansatzstelle gestiegen war; dann schloß ich diesen Hahn, um nach dem Öffnen des zweiten, wie zuerst zu verfahren. Da die beiden Hähne nicht eingefettet wurden, konnten auch bei geschlossenen Hähnen Potentialmessungen vorgenommen werden. Durch diese Anordnung war erreicht, daß die Zwischenflüssigkeit nicht in den Elektrolyten eintreten konnte und umgekehrt. Es ist auch nicht möglich, daß so durch den Elektrolyten die Zwischen-

flüssigkeit verunreinigt wird. Die elektromotorische Kraft der Kombination wurde nach dem Poggendorffschen Kompensationsverfahren in der Ostwaldschen Anordnung bestimmt und in vorliegendem Fall zu diesem Zweck ein Akkumulator mit einem in 9×100 und 10×10 Ohm eingeteilten Tausend-Ohm-Widerstand geschlossen. Da die Klemmenspannung eines Akkumulators, die für jeden Versuch genau gemessen wurde, ca. 2 Volt ist, so kann man auf Grund obiger Anordnung 0,02—2 Volt entnehmen. Diese Meßgenauigkeit darf als genügend angesehen werden, da die Potentialunterschiede im aktiven und passiven Zustande sehr groß sind. Die entnommenen Spannungen wurden gegen die Kombination geschaltet und solange variiert, bis ein Nullinstrument Stromlosigkeit anzeigte. Als solches diente ein Kapillarelektrometer nach Lippmann. Die elektromotorische Kraft der Kombination ergibt sich aus dem eingeschalteten Widerstand und der Spannung des Akkumulators. Die Potentiale der Anode wurden in der bekannten Weise berechnet und sind alle auf Wasserstoff bezogen; ihr Vorzeichen gibt die Ladung der Lösung an. Die bei den verschiedenen Spannungen auftretende Stromstärke wurde mit einem in 100stel Ampère eingeteilten Ampèremeter bestimmt. Um die Anteile anodisch in Lösung gehenden Eisens in Prozenten der aus der Strommenge nach dem Gesetz von Faraday sich ergebenden Eisenmengen berechnen zu können, wurde ein Coulometer in den Stromkreis eingeschaltet. Das zuerst verwendete Kupfer-Coulometer erwies sich bei den Versuchen, wo das Eisen passiv war, wegen der kleinen Stromstärke als ungeeignet. Mit einem Silber-Coulometer in der üblichen Zusammensetzung erhielt ich wegen des sehr großen inneren Widerstandes ebenfalls keine guten Resultate. Deshalb verwendete ich ein Silber-Coulometer nach folgender Anordnung.

Die Kathode war eine geräumige Platinschale, die Anode ein Silberstück, das durch Schmelzen von granuliertem Silber in einem kleinen Porzellantiegel erhalten wurde und ca. 40 gr schwer war. Die Anode befand sich in einer Hülle aus Pergamentpapier, der Zuleitungsdraht für den Strom bestand aus Platin. Als Elektrolyt diente eine 15proz. Silbernitratlösung,

in welche die Anode so eintauchte, daß sie sich in der Mitte des Elektrolyten befand. Auf diese Weise war erreicht, daß der innere Widerstand klein blieb und es erwies sich dieses Coulometer auch bei geringen Strommengen als brauchbar.

Unter Benutzung der beschriebenen Apparate und Versuchsanordnung wurden nun die nachfolgenden Untersuchungen vorgenommen. Dieselben unterscheiden sich lediglich durch die Verschiedenheit der Elektrolyte. Zunächst wurden Lösungen von Salzen benutzt, die in ihrem Anion Sauerstoff enthalten, da gerade der Sauerstoff bei der Passivierung eine wichtige Rolle spielt. Zuerst verwendete ich Kaliumnitrat als Elektrolyt; hieran reihten sich Kaliumsulfat, Ferro- und Ferrisulfat. Es folgten dann noch zwei organische Salze; nämlich essigsaures Kalium und weinsaures Kalium. Im Verlauf der Versuche mit Kaliumnitrat ergab sich die Notwendigkeit, das Verhalten des Cl-Ions auf das anodische Eisen kennen zu lernen, so daß die Untersuchungen mit Kaliumchlorid unmittelbar an die mit Kaliumnitrat geschlossen wurden.

Auf die Versuche der organischen Salzlösungen folgten schließlich noch Untersuchungen mit Zyankalium; also einem Elektrolyten, der ebenso wie Kaliumchlorid durch ein sauerstoffreines Anion ausgezeichnet ist.

I.

Versuche in Kaliumnitrat.

Die Anode bestand bei diesem Versuch aus einem schmiedeeisernen Zylinder von der Höhe 3 cm und dem Durchmesser $1\frac{1}{2}$ cm. Der Elektrolyt war eine Normallösung von chemisch reinem Kaliumnitrat. Sie wurde, nachdem der Apparat zusammengestellt war, mittels des Ausfüllrohres eingeführt. Dann stellte ich zwecks Potentialmessung die Verbindung mit der Normalelektrode durch Ansaugen an dem Ansatzstück des T-Rohres her. Das Potential der Anode betrug bei Stromlosigkeit zunächst + 0,19 Volt und nach 10 Minuten + 0,23 Volt. Die anodische Polarisation begann ich mit kleiner Spannung durch Stromschluß auf Punkt 50 des Gefällsdrahtes. Nach 5 Minuten wurde die Spannung

durch Verschieben des Kontaktes anfangs um 20 cm, später um 10 cm vergrößert. Die Messung des Potentials geschah sofort nach jedem Kontaktschluß und erwies sich auch während einer Stromdauer von 5 Minuten als ziemlich konstant.

Gefällsdraht	Potential	Stromstärke
cm	Volt	Amp.
50	+ 0,17	0,00
70	+ 0,13	0,00
90	+ 0,09	0,02
110	+ 0,08	0,05
130	+ 0,05	0,09
140	+ 0,02	0,11
150	+ 0,01	0,13
160	— 0,89	0,00
170	— 1,09	0,00

Aus der Zusammenstellung, die die Durchschnittswerte von 5 Versuchen darstellt ist zu ersehen, daß nach Stromschluß der Potential des Eisens von + 0,23 Volt (bei Stromlosigkeit) auf + 0,17 zurückgeht. Der bei dieser Polarisation auftretende Strom war noch zu klein, um am Ampèremeter abgelesen werden zu können. Durch Vergrößern der äußern Spannung steigt die Stromstärke, während das Potential allmählich sinkt. Bei 150 beträgt die Stromstärke schon 0,13 Ampère und das Potential stellt sich auf 0,01 Volt ein. Als nun aber die dem Punkt 160 entsprechende Spannung eingestellt wurde, fiel die Nadel des Ampèremeters sofort von 0,13 auf 0 zurück, ohne daß ein äußerlich erkennbarer Grund zu konstatieren war. Das Potential wurde dabei ein stark negatives (- 0,89 Volt) und gleichzeitig trat an der Anode Sauerstoffentwicklung auf. Auf Vergrößern der Spannung von 160 auf 170, wobei der Strom eigentlich nicht unterbrochen wurde, war merkwürdigerweise zuerst wieder ein Ausschlag des Ampèremeters von 0,15 Ampère zu beobachten, der aber sofort auf 0 zurückging. Gleichzeitig war damit eine bedeutende Abnahme des Potentials auf — 1,09 Volt verknüpft und außerdem wurde die Sauerstoffentwicklung etwas verstärkt. So lange das Potential ein

positives war, ließ sich schon durch den Augenschein feststellen, daß sich das Eisen anodisch auflöste. Es bildeten sich grünlichblaue Schlieren, herrührend von dem entstandenen Ferro-Nitrat, die aber rasch in einen Niederschlag von Ferrohydroxyd übergingen und sich langsam am Boden absetzten. Die Bildung von Ferrohydroxyd wird selbstverständlich durch das an der Kathode entstehende Kaliumhydroxyd bewirkt. Da die Luft nicht abgeschlossen war, so bildete sich besonders an der Oberfläche der Lösung bald rotbraunes Ferrihydroxyd durch die Einwirkung des in dem Glaszylinder vorhandenen Luftsauerstoffs auf das in der Flüssigkeit verteilte Ferrohydroxyd. Diese Oxydation hörte aber nach Verbrauch des Sauerstoffs, der durch die Wasserstoffentwicklung bald aus dem Gefäß ausgetrieben wurde, von selbst auf und das weiterhin entstehende Ferrohydroxyd blieb als solches bestehen. Erst nachdem bei 160 mit dem Potential — 0,89 Volt Passivität eingetreten war und infolgedessen anodisch Sauerstoff entwickelt wurde, fand erneute Oxydation des Niederschlages statt. Allmählich war so viel Eisen in Lösung gegangen, daß die entstandenen Eisensalze die Anode fast vollständig bedeckten. Es lag deshalb die Vermutung nahe, daß die Anwesenheit dieses Niederschlages die beobachteten Änderungen des Potentials bedingen könnte. Deshalb unterbrach ich bei Punkt 170 den Versuch und nahm die Eisenanode heraus. Die Oberfläche zeigte keine bemerkenswerten Veränderungen.

Die benutzte Elektrode ersetzte ich nun durch eine neue von derselben Größe und aus dem gleichen Material. Den Elektrolyten ließ ich unverändert, um zu untersuchen, ob sich die neue Anode ebenfalls so verhält, wie die zuerst benützte. Die neue Anode tauchte ebenso tief in die Lösung ein, wie die vorige und war demnach auch fast ganz von dem vorhandenen Niederschlag umgeben. Das Potential der Anode in stromlosem Zustand betrug wie bei der vorigen, etwa + 0,23 Volt. Dann erfolgte Stromschluß bei 50 und die Spannung wurde wiederum in Zeiträumen von 5 zu 5 Minuten vergrößert. Die Potentialmessungen geschahen in der gleichen Weise wie bei dem vorigen Versuch. Da das Intervall, in dem beim ersten Versuch Passivität konstatiert wurde (von

140—160), eigentlich zu groß war, um über die Mindestspannung, bei welcher die Passivität eintritt, etwas aussagen zu können, wurde bei dem folgenden Versuch von Punkt 140 ab die Spannung langsam vergrößert.

Gefällsdraht cm	Potential Volt	Stromstärke Amp.
50	+ 0,19	0,00
70	+ 0,14	0,00
90	+ 0,09	0,03
110	+ 0,08	0,06
130	+ 0,04	0,09
140	+ 0,02	0,10
145	+ 0,01	0,11
150	— 0,85	0,000
160	— 0,89	0,000
170	— 1,10	0,001
180	— 1,16	0,002

Das Resultat des Versuches war der Tabelle zufolge das, daß auf das anodische Verhalten des Eisens der im Elektrolyten vorhandene Niederschlag von Ferri- und Ferro-Hydroxyd keinen Einfluß ausgeübt haben kann. Denn die gemessenen Potentiale sind beinahe die gleichen wie im ersten Fall. Bei Punkt 145 war das Potential der Anode noch schwach positiv, so daß es bloß der geringen Spannungsvergrößerung von 145 bis 150 bedurfte, um ein negatives Potential (- 0,85 Volt) und Rückgang der Ampèrenadel auf Null zu verursachen. Sauerstoffentwicklung wurde erst bei dem Potential – 0,89 Volt und – 0,91 Volt deutlich sichtbar. Diesen Potentialen zufolge hat das Eisen also nun den passiven Zustand angenommen und es darf ferner folglich der Punkt, bei dem die Passivität eintritt, zwischen 145 und 150 cm der Skala gesucht werden.

Nach dem in der Einleitung Ausgeführten ist der eigentliche passive Zustand dadurch charakterisiert, daß die Anode keine Metallionen in den Elektrolyten zu senden vermag. Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, daß trotz des stark negativen Potentials, wie es erreicht wurde, doch noch eine geringe

Aktivität bestehen bleibt; d. h. ein gewisser Teil des Stromes könnte zur Bildung von Eisenionen verwendet werden, während der Hauptteil nur zu der Entladung von Anionen dient.

Es war deshalb ganz besonders interessant, festzustellen, ob in vorliegendem Fall (Eisen in Kaliumnitrat) das Eisen vollständig unlöslich sich verhält; oder ob trotz des negativen Potentials sich doch ein Teil der Anode auflöst. Bei dem nachfolgenden Versuch wurde daher die Menge des in Lösung gehenden Eisens bestimmt.

Eine gut gereinigte Eisenelektrode von der gleichen Art wie die bisher benützten verwendete ich in frischer Kaliumnitratlösung als Anode. Das Gewicht der Elektrode war 14,5950 gr. Das Potential ohne elektromotorische Kraft betrug wieder + 0,21 Volt. Ich legte sofort die Spannung des Punktes 180 an, mit dem Ergebnis, daß die Ampère-Nadel auf 0,20 Ampère ausschlug, um jedoch sofort nahezu auf Null zu fallen. Das Potential betrug dann — 1,16 Volt. Die Elektrolyse dauerte drei Stunden; als Coulometer diente das oben beschriebene Silber-Coulometer. Eine Schlierenbildung am Eisen war nicht zu beobachten. Jedoch hatte sich nach Ablauf von 3 Stunden die Lösung deutlich getrübt und die Reaktion auf Eisen lieferte ein positives Resultat. Das Anodenpotential betrug am Schluß des Versuches — 1,61 Volt, ist also im Laufe der Elektrolyse noch tiefer gesunken. Ich unterbrach jetzt den Strom und bestimmte das Gewicht der Elektrode zu 14,5943 gr. Es hatten sich also 0,0007 gr Eisen aufgelöst. Im Silber-Coulometer war 0,0036 gr Silber abgeschieden. Demselben entsprechend nach dem Gesetz von Faraday 0,0009 gr Eisen. Demnach haben sich 77,7% Eisen gelöst. Es ergibt sich also die merkwürdige Tatsache, daß trotz des tiefen negativen Potentials, also einer starken Passivität, noch ein großer Teil des Stromes zur Lösung des Eisens verwendet wird und die Sauerstoffentwicklung nur einen verhältnismäßig kleinen Stromanteil beansprucht. Daraus darf wohl gefolgert werden, daß der durch die Elektrolyse herbeigeführte Zustand nicht in einer völligen Änderung der Eigenschaften des Eisens bestehen kann, wonach eine Lösung nun überhaupt nicht mehr erfolge.

Man muß vielmehr annehmen, daß das Eisen seine normale Eigenschaft, anodisch in Lösung zu gehen, beibehalten hat; allerdings in vermindertem Maße. Dieser letztere Umstand weist aber mit zwingender Logik auf das Vorhandensein von Reaktionswiderständen hin, die infolge der Elektrolyse sich ausbilden, und das an und für sich normal gebliebene Eisen hindern, sich quantitativ zu lösen. Daraus folgt aber, daß das Eisen ohne weiteres wieder sein normales Verhalten zeigen muß, sobald man nur die Elektrolyse unterbricht. In der Tat hat man bei vielen früheren Versuchen konstatieren können, daß nach längerer Stromunterbrechung wieder der aktive Zustand sich einstellt.

Um nun festzustellen, wie sich solch passives Eisen nach dem Ausschalten des Stromes verhält, unterbrach ich den Strom, nachdem bei 180 das Potential — 1,61 Volt betragen hatte, und bestimmte sofort das Potential. Es stieg so schnell in die Höhe, daß ich auch nach schnellster Kompensation erst den Wert — 0,23 Volt messen konnte. Die weitere Potentialmessung führte zu folgenden Werten:

nach	1 Minute	— 0,07	Volt
„	3 Minuten	+ 0,18	„
„	5 „	+ 0,22	„
„	10 „	+ 0,26	„

Hieraus ist zu ersehen, daß die Potentialänderung unaufhaltsam vor sich geht und nach ganz kurzer Zeit das den aktiven Zustand charakterisierende Potential erreicht wird.

Förster gibt in seinem Lehrbuch „Über die Elektrochemie wässeriger Lösungen“ (Seite 221) an, daß das passive Eisen nach Aufhören des Stromes von selbst wieder allmählich dem aktiven Zustand zustrebt und daß die Neigung diesen zu betätigen beim Eisen das normale sei. Wie der Versuch zeigte, findet diese Änderung des passiven Zustandes des Eisens in Kaliumnitrat nicht nur allmählich, sondern sogar sehr rasch statt. Besonders der rapide Anstieg nach Unterbrechung des Stromes auf einen um 1,38 Volt höheren Wert (- 0,23 Volt) ist außerordentlich charakteristisch. Daß das höchste aktive Potential zu seiner Einstellung eine etwas

längere Zeit braucht, ist nicht merkwürdig, da durch die Elektrolyse die direkte Umgebung der Eisenelektrode, die ja das Potential derselben bedingt, stark geändert wurde und erst durch allmähliche Diffusion sich der ursprüngliche Zustand der Lösung wieder einstellen kann.

Es war nun interessant, festzustellen, wie sich die Anode in Kaliumnitratlösung verhält, wenn ohne vorausgegangene Polarisierung von niederer Spannung ab sofort eine solche hohe Spannung eingeschaltet wird, bei der die vorigen Versuche Passivität ergeben haben. Zu diesem Zweck beschickte ich den Zylinder mit frischer Kaliumnitratlösung; das Eisenstück wurde sehr gut gereinigt. Es erfolgte dann sofort bei Punkt 170 Stromschluß. Dabei zeigte sich, daß die Nadel des Ampèremeters einen Augenblick ausschlug, um aber sogleich auf Null zurückzufallen; Sauerstoffbildung trat ein und das Anodenpotential betrug — 1,1 Volt.

Dieser einfache Versuch zeigte also, daß die Reaktionswiderstände, welche die Passivität bedingen, nicht erst allmählich sich ausbilden, sondern sofort auftreten; d. h. einer gewissen hohen Spannung ihre Entstehung verdanken und daher wohl von den Anionen herrühren müssen. Nach dem Unterbrechen des Stromes nahm auch hier die Elektrode bald wieder das positive Ausgangspotential + 0,23 Volt an; eine Zustandsänderung des Eisens war daher mit der plötzlichen Passivierung nicht verknüpft.

Nachdem ich die Anordnung 30 Minuten sich selbst überlassen hatte, fand sich auf der Anode ein Rostanflug vor. Stromschluß mit der dem Punkt 170 entsprechenden Spannung verursachte auch diesmal die gleichen Erscheinungen wie vorher; es erfolgte also zuerst ein kurzer Ausschlag des Galvanometers und dann fiel die Nadel auf Null zurück. Das Potential sank wie früher auf — 1,1 Volt.

Es lag nun der Gedanke nahe, daß die Rostschicht vielleicht das Auftreten des passiven Zustandes bewirkt oder zum mindesten beschleunigt haben könnte. Ferner bestand auch beim vorigen Versuch die Möglichkeit, daß durch den momentanen Stromstoß zuerst eine dünne Rostschicht gebildet wurde, welche somit Passivität hervorrief.

Um die Rostschicht noch mehr zu verstärken, unterbrach ich den Strom und, nachdem das Potential des Eisens sich wieder auf + 0,26 Volt eingestellt hatte, überließ ich die ganze Anordnung bei Stromlosigkeit 16 Stunden lang sich selbst. Nach Ablauf dieser Zeit war in der Tat der Rostüberzug bedeutend stärker geworden. Es ist dieser Umstand natürlich ein Beweis dafür, daß das Eisen wieder vollkommen aktiv geworden, da es sonst nicht rosten, d. i. Eisen-Ionen bilden könnte. Auch betrug das gemessene Potential nach dieser Zeit + 0,23 Volt; der Rostüberzug selbst hatte demnach keinen Einfluß auf das Potential des Eisens ausgeübt.

Nun wurde die dem Punkt 140 entsprechende Spannung, welche noch unter dem bei den früheren Versuchen als kritisch befundenen Punkt 150 liegt, eingeschaltet. Es ließ sich konstatieren, daß an der Elektrode deutliche Schlierenbildung auftrat. Die Stromstärke betrug anfänglich 0,10 Ampère und das Potential + 0,08 Volt; kennzeichnet also ein aktives Verhalten.

Daraus ergibt sich also, daß der Rostüberzug allein nicht für die Passivität der Anode verantwortlich gemacht werden kann; des weiteren aber auch nicht imstande ist, das aktive Verhalten der Elektrode aufzuheben. Von größtem Einfluß auf die Änderung im Verhalten des Eisens muß dagegen die Spannung sein, welche angelegt wird. Ferner aber auch die Stromstärke, die ja in direkter Beziehung zur Spannung steht; zum mindesten ist dies für den Moment des Eintritts der Passivität anzunehmen.

Der geschilderte Versuch wurde nun, um eventuelle weitere Erscheinungen herbeizuführen, längere Zeit sich selbst überlassen. Während 25 Minuten zeigte sich keine nennenswerte Veränderung; die Stromstärke und das Potential des Eisens blieben konstant. Plötzlich fiel, ohne daß dazu eine äußere Veranlassung gefunden werden konnte, die Ampèrenadel von 0,10 auf Null und das Potential sank von 0,08 Volt auf — 0,73 Volt zurück. Die Eisenelektrode entwickelte langsam Sauerstoff; Passivität war also eingetreten.

Durch Vergrößern der äußeren Spannung auf Punkt 150 ließ sich dann auch das Potential noch stärker erniedrigen.

Es fiel auf — 0,82 Volt, wie auch gar nicht anders zu erwarten war.

Die letzten Beobachtungen sind besonders lehrreich. Sie zeigen, daß ein passives Potential auch bei niedrigen Spannungen sich ausbilden kann, wenn bestimmte Bedingungen erfüllt sind. Eine solche ist sicherlich der Rostüberzug, der, wie schon hervorgehoben, für sich allerdings nicht die Passivität bedingt; das davon bedeckte Eisen weist nicht nur ein aktives Potential auf, sondern es geht auch bei der anodischen Polarisierung längere Zeit in Lösung. Bei fortgesetzter Elektrolyse findet eben schließlich doch Passivierung statt; es sind also die elektrolytischen Vorgänge, welche die Passivität bedingen, nicht an eine ganz genau bestimmte Spannung (bezw. die dadurch hervorgerufene Stromstärke) gebunden. Vielmehr kann die Spannung des Punktes 140 schon genügen, Passivitätserscheinungen zu verursachen, sobald sie nur genügend lange gewirkt hat.

Die Reaktionswiderstände, die der Auflösung des Eisens sich entgegenstellen, werden also bei Bestehen eines Rostüberzuges schon mit geringer Spannung ausgebildet und es sind die auftretenden Potentiale selbstverständlich der angelegten Spannung vollkommen entsprechend. - Die bei niederer Spannung (z. B. bei 140) erhaltenen Reaktionswiderstände werden also erst allmählich so groß, daß sie auf das Eisen denselben Einfluß ausüben wie eine hohe Spannung, bei welcher diese Bildung spontan erfolgt.

II.

Versuche in Kaliumchlorid.

Wenn die elektrolytisch bewirkte Passivität darauf beruht, daß chemische Vorgänge bestimmter Art an der Anode eintreten, so läßt sich voraussehen, daß Elektrolyte mit verschiedenen Anionen verschiedenes Verhalten zeigen. Da sich die Halogenverbindungen von den Salzen der Sauerstoffsäuren in elektrochemischer Hinsicht ganz außerordentlich unterscheiden, so lag es nahe, zunächst Versuche mit Kaliumchlorid als Elektrolyt anzustellen. Die Versuchs-

anordnung war genau die bisherige. Als Elektrolyt diente chemisch reines Kaliumchlorid in $^1/_1$ normaler Lösung. Der Versuch, der öfters zur Kontrolle wiederholt wurde, begann wiederum mit Anlegung kleiner Spannungen, die in Zeiträumen von 2 zu 2 Minuten vergrößert wurden; gleichzeitig geschahen Messungen des Anodenpotentials.

Gefällsdraht cm	Pot. d. Anode Volt	Stromstärke Amp.	
10	+ 0,37	0,00	
40	+ 0,34	0,00	
60	+ 0,30	0,00	
70	+ 0,27	0,01	
80	+ 0,23	0,02	
90	+ 0,22	0,03	
100	+ 0,20	0,05	
120	+ 0,18	0,11	
130	+ 0,16	0,14	
140	+ 0,15	0,155	
150	+ 0,14	0,19	
160	+ 0,14	0,20	
170	+ 0,13	0,26	
180	+ 0,13	0,30	
190	+ 0,11	0,35	
200	+ 0,11	0,37	
210	+ 0,09	0,42	
230	+ 0,09	0,52	
240	+ 0,07	0,56	
240 (n. 5 Min.)	— 0,04	0,50	
240 „ 5 „	— 0,17	0,38	
240 „ 5 „	— 0,44	0,29	Sauerstoff-entwicklung
240 „ 5 „	— 0,72	0,21	
240 „ 5 „	— 0,97	0,10	

Aus der Tabelle ist zu ersehen, daß mit der Vergrößerung der äußeren Spannung von Punkt 10 bis Punkt 240, dem Ende des Meßdrahtes, das Anodenpotential ganz allmählich weniger positiv wird. Es geht von + 0,37 Volt zurück bis auf + 0,07 Volt. Dagegen steigt die Stromstärke von Anfang bis zum

Schluß des Versuches ununterbrochen an; nämlich von Null Ampère bis zu 0,56 Ampère. Während des Versuches löste sich Eisen konstant anodisch auf, was an der Schlierenbildung äußerlich zu erkennen war. Von Punkt 100 ab wurde dieselbe schwächer und man sah, daß sich die Elektrode mit einem Überzug bedeckte. Derselbe vergrößerte sich zusehends und hatte bei Punkt 240 eine bedeutende Stärke erreicht. Da inzwischen das Potential bis auf + 0,07 Volt zurückgegangen war, lag es nahe, als Ursache dieses Potentialabfalles die Umhüllung der Anode zu betrachten. Ich ließ bei 240 den Strom weiterhin geschlossen, um zu beobachten, welchen Einfluß die Hülle ferner auf das Anodenpotential haben konnte. Die Messungen geschahen von 5 zu 5 Minuten. Schon nach den ersten 5 Minuten zeigte sich, daß der Rückgang des positiven Potentials weiterging und dasselbe negativ wurde (— 0,04 Volt). Auch die Stromstärke ging zurück; jedoch erfolgte kein rapides Fallen oder ein Sturz auf Null, sondern der Zeiger fiel langsam von 0,56 Ampère bis zu 0,50 Ampère. Die Schlierenbildung war nicht mehr zu beobachten, das Potential ging nach und nach auf — 0,97 Volt zurück, die Stromstärke auf 0,10 Ampère und Sauerstoffentwicklung trat ein. Demnach waren alle äußeren Anzeichen der Passivität anscheinend gegeben.

Nachdem der Versuch ca. 30 Minuten bei Punkt 240 gedauert hatte, war die anodische Hülle sehr stark geworden. Um den Einfluß derselben direkt nachweisen zu können, unterbrach ich den Strom und entfernte den Überzug von der Elektrode. Es zeigte sich, daß die Hülle von spröder Beschaffenheit war und eine Verbindung der Ferristufe darstellte. Ich spülte dann die Anode gut ab und brachte sie von neuem in den bereits benutzten Elektrolyten zurück. Auf Stromschluß bei 240 erfolgte wie zuerst anodische Auflösung; das Potential betrug wiederum + 0,11 Volt. Es ist somit zweifellos bewiesen, daß das Zunehmen des negativen Potentials im Zusammenhang steht mit dem anodischen Überzug, bezw. mit der Vergrößerung und Dicke desselben. Es geht das ferner noch daraus hervor, daß auch beim zweitmaligen Stromschluß auf 240 die anodische Hülle sich rasch

wieder bildete und nach 30 Minuten so stark war, daß das Potential von + 0,11 Volt auf — 0,98 Volt zurückging. Die Stromstärke betrug in diesem Punkt 0,10 Ampère und Sauerstoffbildung trat wiederum ein.

Vergleicht man nun das Ergebnis des Versuches Eisen in Kaliumchlorid mit dem früheren Versuch Eisen in Kaliumnitrat, so zeigt sich, daß folgende Unterschiede bestehen:

In Kaliumnitrat ging mit der Vergrößerung der äußeren Spannung das Potential sofort stark zurück, die Stromstärke stieg auf ein Maximum von 0,11 Ampère bei der Spannung des Punktes 145 des Meßdrahtes. Bei der geringen Vergrößerung der Spannung von 145 auf 150 erfolgte dann ein starker plötzlicher Sturz des Potentials von + 0,01 Volt auf - 0,85 Volt und die Stromstärke fiel gleichzeitig von 0,11 Ampère auf Null. Eine anodische Hülle tritt in Kaliumnitrat während dieser Zeit nicht auf.

Ganz anders verhält sich die Kaliumchloridlösung. Das Potential der Anode nimmt hier ganz allmählich und langsam mit der Vergrößerung der Spannung ab, ein rapides Fallen der Stromstärke tritt nicht ein. Da nun sowohl die Versuchsanordnung, als auch die Elektrode bei beiden Versuchsreihen die gleiche war und lediglich die Elektrolyte verschiedene chemische Zusammensetzung haben, muß hierin der Grund für das unterschiedliche Verhalten gesucht werden.

Bei dem Kaliumchlorid ist bewiesen, daß die Zunahme des negativen Potentials in unbedingtem Zusammenhang steht mit der Vergrößerung der anodischen Hülle. Eine derartige Hülle wirkt ähnlich wie ein Diaphragma. Durch die zunehmende Stärke wird die Diffusion der Cl-Ionen auf einem gewissen Betrag gehalten. Da jedoch der Strom dauernd Eisen-Ionen zu bilden bestrebt ist, so genügen die vorhandenen Chlor-Ionen nicht und der Strom wird an die Elektrode andere Anionen bewegen müssen. Diese Ionen können in vorliegendem Falle nur die Hydroxyl-Ionen des Wassers sein. Die Eisenanode vermag also in Kaliumchlorid nur dadurch passiv zu werden, daß sich eine Hülle ausbildet, durch welche die chemischen Vorgänge an der Anode in der Weise verändert werden,

daß Passivität eintreten kann. Dem Endresultat nach scheint also das Kaliumchlorid ebenso die Passivität zu bewirken, wie das Kaliumnitrat. Doch sind daran die Chlor-Ionen nicht schuld. Solange solche in genügender Menge an der Eisenoberfläche zur Verfügung stehen, tritt keine Passivität ein. Erst nachdem die Hülle den Chlor-Ionen den Zutritt zum Eisen versperrt hat und andere, sauerstoffhaltige Ionen die Chlor-Ionen ersetzen mußten, kam die Passivität zustande. Auch die Tatsache, daß die einfache Hinwegnahme der Anodenhülle sofort wieder aktives Verhalten im Gefolge hat, beweist die Richtigkeit dieser Auffassung. Die in der Kaliumchloridlösung eingetretenen Erscheinungen können demnach gar nicht als eigentliche Passivität aufgefaßt werden, da sie bei ständiger Entfernung der Hülle gar nicht erfolgen würden.

Dies Verhalten bildet somit einen Gegensatz zu den Versuchen im Kaliumnitrat, wo die Passivität ohne Andeutung von Überzügen glatt eintrat. Es muß also der Unterschied in dem verschiedenen Verhalten entladener Chlor-Ionen bezw. NO_3-Ionen begründet sein. Wir wissen nun, daß das elektrochemische Verhalten der Chlor-Ionen und der Anionen von Sauerstoffsäuren in der Tat sehr verschieden ist. Erstere liefern bei ihrer Entladung an der Anode Chlor, während letztere unter Sauerstoffentwicklung die freie Säure regenerieren. Gerade das Chlor reagiert auch in elementarem Zustand außerordentlich heftig mit dem Eisen, während der Sauerstoff sich nur langsam damit verbindet. Es ist also die Verschiedenheit der Reaktionsgeschwindigkeiten, durch welche das elektrochemische Verhalten des Eisens in beiden Fällen bedingt wird und die Auffassung von Le Blanc kann als beste Erklärung für diese Erscheinung angesehen werden.

Bei der Annahme von bestimmten Reaktionsgeschwindigkeiten der verschiedenen Anionen ergibt sich dann folgendes:

Betrachten wir zunächst die Elektrolyse von Elektrolyten, die ein sauerstoffhaltiges Anion besitzen (z. B. Kaliumnitrat) unter Verwendung einer unangreifbaren Platinelektrode, so erfolgt bekanntlich unter diesen Umständen an der Anode Sauerstoffbildung und man kann dies so erklären, daß die abgeschiedenen NO_3-Ionen, da sie mit Platin unter Salzbildung

nicht zu reagieren vermögen, unter Sauerstoffbildung das Wasser zerlegen. Werden also NO_3-Ionen abgeschieden, so können zwei Prozesse erfolgen: entweder es geht eine äquivalente Menge des Metalls als Nitrat in Lösung, oder es bildet sich Sauerstoff und Salpetersäure.

Ersetzt man die unangreifbare Platin-Elektrode durch eine solche aus Eisen, unter Beibehaltung des Kaliumnitrats als Elektrolyten, so hängt es nun von der Menge der abgeschiedenen Anionen und der Reaktionsgeschwindigkeit der Salzbildung bezw. des Sauerstoffbildungsprozesses ab, welche Reaktion eintritt. Wird die Elektrolyse bei geringer Stromdichte, also auch geringer Spannung, vorgenommen, so ist die in der Zeiteinheit abgeschiedene Menge entladener NO_3-Ionen noch gering, so daß dieselben, begünstigt durch den Umstand, daß dieselben auf eine verhältnismäßig große Oberfläche verteilt sind, restlos mit dem Eisen in Reaktion treten können. In diesem Falle kann also quantitative anodische Auflösung stattfinden; das Verhalten des Eisens ist dann als ein aktives zu bezeichnen. Auch bei höherer Stromdichte würde dieser Zustand sich nicht ändern, wenn die an der Anode abgeschiedenen NO_3-Ionen schnell genug mit den Eisenatomen zu reagieren vermöchten. Ist aber die Reaktionsgeschwindigkeit nicht groß genug; so muß mit steigender Stromdichte eine mehr und mehr wachsende Anzahl von NO_3-Ionen in Reaktion mit Wassermolekülen treten und Sauerstoffentwicklung bewirken. Da das Eisen mit Sauerstoff aber nicht oder nur äußerst langsam reagiert, so muß sich der Sauerstoff in Gasform entwickeln und demnach auch dem Eisen sein negatives Potential aufdrücken. Der Zustand des Eisens bei der anodischen Polarisation wird also ganz allein davon bedingt, ob die Anionen mit dem Eisen oder aber mit dem Wasser rascher zu reagieren vermögen. Im ersten Falle zeigt das Eisen aktives Verhalten, im zweiten Falle dagegen tritt Sauerstoffentwicklung ein und das Eisen stellt sich den edelen durch Passivität charakteristischen Metallen an die Seite. Zwischen beiden Endzuständen bestehen, wie schon aus der Betrachtung hervorgeht, Übergänge, und wir haben es je nach der Stromdichte mit einer vollständigen Reihe

von Zwischenstufen zwischen aktivem und passivem Eisen zu tun. Ist die Spannung eine sehr hohe, so müssen die NO_3-Ionen zum weitaus größten Teil unter Sauerstoffbildung mit Wasser reagieren und die anodische Auflösung des Eisens ist derart zurückgedrängt, daß anscheinend alle Stromarbeit zur Sauerstoffabscheidung verwendet wird. In diesem Falle würde das Eisen den Eindruck eines vollständig passiven Metalles machen, da eine sichtbare Auflösung aufhört und auch das Potential auf den Wert des Sauerstoffpotentials gestiegen ist. Aber wie die geschilderte Vorstellung über das Zustandekommen der Passivität voraussehen läßt, kann in Wirklichkeit eine vollständige Passivität nicht eintreten; denn es wird immer noch ein gewisser Anteil von NO_3-Ionen mit den Eisenatomen reagieren können, d. h. ein gewisser Teil des Eisens geht auch bei vollkommener Passivität in Lösung. Darauf hinzielende Versuche haben diese Erwartung vollauf bestätigt und mit aller Sicherheit festgestellt, daß auch in scheinbar passivem Zustand immer noch ein bestimmtes Maß von aktiven Eigenschaften vorhanden ist. Mit andern Worten: Durch die anodische Polarisierung in der Kaliumnitratlösung wird der chemische Zustand des Eisens nicht verändert; er bleibt vollkommen der gleiche, es treten nur Reaktionen an der Eisenoberfläche ein, deren Ausdruck die auftretenden Potentiale sind. Ein weiterer Beweis dafür, daß passives Eisen seinen chemischen Zustand und seine Eigenschaften voll und ganz beibehält, ist ferner in der Tatsache zu erblicken, daß lediglich bei Stromdurchtritt ein passives Verhalten beobachtet werden konnte. Denn mit Unterbrechung des Stromkreises erfolgt jeweils sofort das Bestreben der Anode, freiwillig dem positiven Ausgangspotential zuzustreben. Wäre wirklich nach Finkelstein „Passives Eisen dreiwertiges Eisen in metallischem Zustand", so könnte diese selbständige Rückkehr des passiven Potentials zu einem aktiven unmöglich, wenigstens nicht in der kurzen Zeit stattfinden. Übrigens spricht vor allen Dingen gegen diese Auffassung der Passivität das Ergebnis des quantitativen Versuches, der die chemische Unveränderlichkeit des Eisens bei der Elektrolyse festgestellt hat.

Es ist noch auf die Versuche zurückzukommen, bei denen schließlich in Kaliumchlorid die Eisenanode ein Verhalten zeigte, das alle Kennzeichen der Passivität aufwies. Es erfolgte Sauerstoffbildung und das entsprechende negative Potential. Nach dem Versuch selbst ist bereits gesagt worden, daß die anodische Auflösung im Kaliumchlorid auf Grund der großen Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Eisen und Chlor stetig erfolgte und lediglich deshalb aufhörte, weil die anodisch gebildete Eisenoxydhülle den Zutritt der Chlor-Ionen hinderte. Diese Wirkung der Hülle ist rein physikalisch, gewissermaßen die eines Diaphragmas. Dadurch wird die für die Entladung bei höherer Stromdichte nötige Anzahl der Chlor-Ionen so außerordentlich verringert und auch trotz der Diffusion so gering gehalten, daß der Strom sich zur Entladung anderer Ionen bedienen muß, die zur Sauerstoffentwicklung führen. Es ist erklärlich, daß dies nur die Anionen des Wassers sein können.

Nachdem man sowohl in Kaliumchlorid als auch in Kaliumnitrat zu denselben Endresultaten (negatives Potential und Sauerstoffbildung) gelangt ist, drängt sich die Frage auf, ob wirklich ein Unterschied zu machen ist zwischen der Passivität, wie sie in Kaliumnitrat erhalten wurde und den Erscheinungen, die in Kaliumchlorid auftraten. Bevor hierüber eine endgültige Meinung ausgesprochen wird, sollen noch eine Reihe ähnlicher Versuche Material liefern. Es wird sich dann in der Folge zeigen, inwieweit die bis jetzt vertretenen Anschauungen über Passivität ihre Richtigkeit behalten können.

Nach den Versuchsresultaten der Elektrolyse des Eisens in Kaliumchlorid lag es nahe, zu untersuchen, wie sich Chlor-Ionen zu passiviertem Eisen verhalten. Zu diesem Zweck unternahm ich zwei Reihen von Versuchen. Bei der ersten polarisierte ich die Eisen-Elektrode in Kaliumnitrat bei Punkt 170 um dieselbe zu passivieren, und versetzte erst nach hierauf erfolgter Stromunterbrechung mit Kaliumchlorid. Im zweiten Fall geschah die Zugabe des Chlorids sofort nach der Passivierung ohne vorausgegangene Unterbrechung des Stromes. Die Versuche der ersten Reihe verliefen folgendermaßen:

Das Potential der Elektrode in Kaliumnitrat, ohne daß eine elektromotorische Kraft angelegt war, betrug + 0,17 Volt und nach einiger Zeit + 0,21 Volt. Auf Stromschluß bei 170 des Meßdrahtes schlug die Ampèrenadel zuerst stark aus und ging sofort auf Null zurück. Es trat Sauerstoffentwicklung ein und das Potential betrug — 1,30 Volt. Jetzt schaltete ich den Strom aus und das Potential war wie früher zunächst noch negativ, um jedoch nach 15 Minuten auf dem Ausgangspotential angelangt zu sein. Nachdem dieses Potential bestimmt war, ließ ich durch das Auffüllrohr von oben $^1/_1$ n KCl zufließen. So oft ein Tropfen Kaliumchlorid in die Kaliumnitratlösung einfiel, wurde gleichzeitig ein Tropfen der Kaliumnitratlösung durch den am Boden des Zylinders befindlichen Glashahn abgelassen. Auf diese Weise war die Oberfläche des Elektrolyten stets gleich hoch und die Anode tauchte gleich tief ein. Nachdem nun zwei Tropfen Kaliumchlorid sich in der Kaliumnitratlösung befanden, betrug das Potential (immer noch bei Stromlosigkeit) + 0,25 Volt und nach 5 Minuten + 0,37 Volt. Das Potential im Kaliumnitrat war + 0,21 Volt; es ist also durch das Kaliumchlorid positiver geworden. Nun erfolgte bei 170 Stromschluß und es zeigten sich ganz die erwarteten Erscheinungen. Die Nadel des Ampèremeters schlug nämlich sofort stark aus, blieb aber auf einer Stromstärke von 0,26 Ampère vollständig ruhig stehen. Gleichzeitig stellte sich das Anodenpotential auf + 0,11 Volt ein; Sauerstoffentwicklung ließ sich nicht beobachten, ist auch nach dem angezeigten Potential nicht möglich. Eisen löste sich also anodisch auf.

Es ist bemerkenswert, daß ein solch geringer Zusatz von Kaliumchlorid schon genügt, das Zustandekommen des passiven Zustandes vollkommen zu verhindern. Erwähnt sei noch, dass das Potential des Eisens in Kaliumchlorid allein bei 170 + 0,13 Volt betrug; demnach fast gleich groß war, wie in dem Gemisch von Kaliumnitrat plus Kaliumchlorid.

Während der 10 Minuten Versuchsdauer hatte sich um die Anode wiederum eine Schicht ausgebildet, wie sie in Kaliumchlorid allein erhalten worden war. Nur war sie

in vorliegendem Falle von geringer Dicke. Das Potential der Anode blieb während der 10 Minuten annähernd konstant. Auf Vergrößerung der Spannung von 170 auf 200 ging die Ampèrenadel auf 0,35 Ampère, das Potential dagegen wurde weniger positiv, nämlich + 0,09 Volt. Bei nochmaliger Vergrößerung der äußeren Spannung auf 240 betrug das Potential der Elektrode + 0,07 Volt, fiel aber allmählich ab, um nach 5 Minuten nur mehr — 0,04 Volt zu sein. Dementsprechend ging die anfängliche Stromstärke von 0,56 Ampère auf 0,48 Ampère zurück. Dieses Fallen des Anodenpotentials ist natürlich auf die Wirksamkeit der Hülle zurückzuführen. Schon der geringe Zusatz von Kaliumchlorid hatte genügt, die Bildung der anodischen Schicht zu verursachen, so daß die Beeinflussung des Anodenpotentials in gleicher Weise geschehen mußte, wie in früheren Fällen, in denen Kaliumchlorid allein den Elektrolyten bildete.

Bei der zweiten Versuchsreihe ließ ich, wie bereits oben erwähnt, Kaliumchlorid auf passiviertes Eisen einwirken, ohne daß während des Zusatzes von Kaliumchlorid Stromunterbrechung stattfand. Zuerst wurde durch Einschalten auf 170 ein anodisches Potential von + 1,39 Volt hergestellt, worauf bei unveränderter Schaltung in gleicher Weise wie vorhin tropfenweise Kaliumchlorid zugeführt wurde. Sobald der erste Tropfen Kaliumchlorid in die Kaliumnitratlösung eingefallen war, schlug die Ampèrenadel von Null auf 0,20 Ampère aus. Die Sauerstoffentwicklung hörte sofort auf; das sogleich gemessene Potential betrug + 0,14 Volt und nach 5 Minuten + 0,15 Volt. Dabei ging Eisen sichtbar in Lösung. Bald trat aber die Bildung der anodischen Schicht ein; sie äußerte sich auch hier dahin, daß das Ampèremeter auf 0,1 Ampère zurückging und das Potential nach 10 Minuten ein negatives wurde (— 0,04 Volt). Eine Vergrößerung der Spannung führte wie oben eine weitere Zunahme des negativen Potentials herbei, so daß von einer genauen zahlenmäßigen Verfolgung abgesehen wurde. Ich unterbrach dann den Strom und nahm die Anode heraus. Die um die Elektrode gebildete Schicht war sehr dünn und konnte leicht entfernt werden. Nach gründlicher Reinigung wurde die Anode in den Elektro-

lyten zurückgebracht. Auch jetzt gelang es nicht mehr, das Eisen durch Stromschluß bei 170 zu passivieren. Man ersieht dies aus dem Potential, welches + 0,14 Volt betrug. Die Versuche wurden in jeder Versuchsreihe des öfteren wiederholt und ergaben stets vollkommen übereinstimmende Resultate.

Das wichtigste Ergebnis dieser Untersuchungen bildet die Tatsache, daß schon ein winziger Zusatz von Kaliumchlorid genügte, das passive Potential des Eisens, welches dasselbe im Kaliumnitrat angenommen hatte, sofort zu beseitigen und somit die Elektrode zu einer vollständig aktiven zu machen. Zunächst beweist dies wiederum, daß die chemischen Eigenschaften des Eisens durch die Passivierung nicht verändert worden waren. Es wäre ja sonst gar nicht zu verstehen, wie durch eine so geringe Menge von Chlorionen das Eisen sich verändern könnte. Ferner folgt aus dieser Beobachtung, daß, wenn auch durch Gasbeladungen ein der Passivität entsprechender Potentialzustand sich erklären läßt, doch dieser Zustand nicht dadurch festgehalten wird, sondern sofort sich ändern kann, wenn neue Vorgänge einzutreten vermögen.

Wenn also Fredenhagen das Problem der Passivität auf dasjenige der Ausbildung von Gasbeladungen an angreifbaren Elektroden zurückleitet, so darf daraus nicht geschlossen werden, daß durch die Gasbeladungen das Eisen nun unangreifbar, also passiv, gemacht worden wäre. Denn wollte man die Passivität darauf zurückführen, daß eine anodisch gebildete Gashaut die weitere Auflösung des Eisens verhindert, so wäre es vollkommen unverständlich, wenn gerade der Zusatz einer winzigen Menge von Chlor-Ionen die Gashaut zum Verschwinden bringen sollte und zudem so gründlich, daß auch keine Spur von Passivität übrig bleibt. Es müßten unbedingt Zwischenstufen zwischem aktivem und passivem Eisen sich ausbilden und es könnte unmöglich eine sofortige sichtbare Auflösung des Eisens stattfinden.*)

*) Über die Passivität des Eisens und über an Eisenelektroden beobachtete periodische Erscheinungen. Zeitschrift für Phys. Chem. Band 43 (1903) Seite 1.

Zum mindesten aber wäre zu erwarten, daß beim Zusatz von Kaliumchlorid zu dem mit Kaliumnitrat passivierten Eisen die Entfernung der Gasschicht zu sehen wäre und Schwankungen des Ampèremeters erfolgen müßten; beides konnte keineswegs beobachtet werden. Der Einfluß des Kaliumchlorids läßt sich vielmehr nur erklären, wenn man zunächst die schon öfters ausgesprochene Ansicht vertritt, daß die Eigenschaften des Eisens allein abhängen von den Vorgängen, welche durch die Entladung der Anionen an demselben hervorgerufen werden. Da die durch das Kaliumchlorid in den Elektrolyten gebrachten Chlor-Ionen sofort nach ihrer Entladung mit dem Eisen reagieren können, findet nur diese Reaktion statt und das Eisen zeigt sein, diesem Vorgang entsprechendes aktives Potential.

Es dürften demnach die Versuchsergebnisse mit dem Zusatz des Kaliumchlorids zu passivem Eisen geeignet sein, die Seite 28–31 gemachten Ausführungen über Passivität zu stützen.

III.

Versuche in Kaliumsulfat.

Nachdem durch die Untersuchungen des Eisens in Kaliumnitrat gezeigt worden war, daß sich letzteres auf Grund seines sauerstoffhaltigen Anions völlig von dem Kaliumchlorid unterschied, war es interessant, die Einwirkung eines weiteren sauerstoffhaltigen Anions, nämlich des SO_4-Ions, auf die Eisenanode kennen zu lernen.

Zu diesem Zwecke verwendete ich als Elektrolyten Kaliumsulfat in der Konzentration $^1/_1$ normal. Die Versuchsbedingungen und Anordnungen waren dieselben wie früher. Das Potential des Eisens in Kaliumsulfat bei Stromlosigkeit betrug + 0,39 Volt. Die Polarisierung der Anode begann mit kleiner Spannung und die Vergrößerung derselben erfolgte von 5 zu 5 Minuten mit anschließender Potentialmessung. Der Versuch wurde fünfmal wiederholt und ergab gute Übereinstimmung in den Zahlenwerten.

Gefällsdraht	Potential	Stromstärke	
cm	Volt	Amp.	
50	+ 0,30	0,00	
60	+ 0,27	0,00	
70	+ 0,25	0,02	
80	+ 0,23	0,04	Schlierenbildung
100	+ 0,20	0,10	
110	+ 0,18	0,13	
120	+ 0,16	0,19	
130	+ 0,14	0,20	
140	+ 0,07	0,22	
145	+ 0,02	0,22	
150	— 0,59	0,00	
160	— 0,85	0,00	
170	— 1,16	0,01	(Sauerstoffbildung)

Die Tabelle zeigt, daß das Potential des Eisens mit der Vergrößerung der äußeren Spannung abnimmt und daß die Stromstärke in normaler Weise ansteigt. Das in Lösung gegangene Eisen fällt als blaugrünes Eisenoxydul aus und setzt sich am Boden des Zylinders ab. Bei 140 trat eine schnellere Abnahme des Potentials von + 0,14 Volt zu — 0,07 Volt ein; ein Anzeichen, daß die Grenze bald erreicht ist. Die geringe Vergrößerung der Spannung auf 150 genügte in der Tat auch, den Abfall der Ampèremeternadel auf Null zu bewirken. Gleichzeitig wurde das Potential negativ. Vergrößerung der Spannung bei 170 verursachte schließlich Sauerstoffbildung und das Potential — 1,16 Volt. Das Verhalten des Eisens als Anode in der Kaliumsulfatlösung ist bis jetzt demnach fast dasselbe wie in Kaliumnitrat. Wie früher bei Kaliumnitrat und auch bei Kaliumchlorid, wurden jetzt nach Erreichung des negativen Potentials der Strom unterbrochen, um zu beobachten, ob dadurch auch in Kaliumsulfat das passive Potential sich ändert. Direkt nach der Unterbrechung wurde das Potential sofort gemessen; es erwies sich noch als negativ. Jedoch konnte es nicht zahlenmäßig festgestellt werden, da es ohne Anhalt stieg. Erst nach 10 Minuten dauernder Stromunterbrechung betrug das Potential

der Anode + 0,32 Volt und nach weiteren 5 Minuten + 0,39 Volt. Also auch in der Sulfatlösung erscheint auf Stromunterbrechung sofort wieder das Bestreben des Eisens in den aktiven Zustand zurückzugehen. Der passive Zustand zeigt sich als Zwangszustand, der lediglich bei Stromdurchgang auf Grund elektro-chemischer Prozesse eintritt und mit dem Aufhören derselben wieder verschwindet.

Um zu untersuchen, ob die vorausgegangene Polarisierung von niederer Spannung ab für das Eintreten der Passivität nötig ist, unternahm ich folgenden Versuch:

Der Zylinder wurde mit frischer Sulfatlösung beschickt und die gut abgeschmirgelte Elektrode als Anode benutzt. Ich legte sofort die Spannung an, die dem Punkt 170 entsprach. Das war also etwas höher, als zur Passivierung unbedingt erforderlich ist. Die Folge war, daß die Nadel des Ampèremeters etwas ausschlug, um jedoch sofort auf Null zurückzugehen. Es trat Sauerstoffentwicklung ein und das Potential der Anode betrug — 1,16 Volt. Dieses Ergebnis entsprach natürlich ganz der Erwartung. Solange das angegebene Potential erhalten bleibt, wird die Passivität durchaus nicht mehr geändert. Daher ist der passive Zustand nicht allein von dem vorangehenden Auftreten einer gewissen Stromstärke bedingt, sondern es ist weiterhin eine gewisse Spannung nötig, um ihn dauernd aufrecht zu erhalten. Auf erfolgte Stromunterbrechung wurde das Anodenpotential allmählich wieder positiv und betrug nach 10 Minuten + 0,39 Volt wie zu Anfang. Nachdem die Elektrode bei Stromlosigkeit ca. 30 Minuten lang mit der Sulfatlösung in Berührung geblieben war, schloß ich bei Punkt 170 abermals den Strom. Die Anode zeigte dann folgendes merkwürdige Verhalten:

Die Nadel des Ampèremeters schlug sofort auf 0,3 Ampère aus; das Potential betrug + 1,3 Volt und Eisen ging deutlich in Lösung. Das Anodenpotential blieb sogar 15 Minuten lang positiv. Die Ampèremeternadel ging aber allmählich zurück und nach 20 Minuten trat wieder das negative Potential — 1,16 Volt auf, womit der passive Zustand erreicht war. Der Rückgang der Potentiale ist aus folgender Tabelle zu entnehmen.

Gefällsdraht	Zeit	Pot.	Stromstärke
cm	Min.	Volt	Amp.
170	3^{05} h	+ 0,13	0,3
170	3^{10} h	+ 0,126	0,29
170	3^{15} h	+ 0,1....	0,14
170	3^{20} h	— 1,16	0,01

Dieses ganz auffällige Verhalten des Eisens bei der Polarisierung in Kalium-Sulfatlösung veranlaßte mich, den Versuch in folgender Weise zu wiederholen:

Nachdem die Elektrode das Potential — 1,16 Volt angenommen hatte, entnahm ich sie nach Stromunterbrechung dem Zylinder, wusch sie gut mit Wasser, trocknete mit Alkohol und Äther, worauf sie im Exsiccator bis zum andern Tag (15 Stunden) aufbewahrt wurde. Mit dieser Maßnahme war eine Untersuchung bezweckt, ob die stattgehabte Passivierung von Einfluß auf die Anode war. Nach Ablauf der 15 Stunden verwendete ich die Elektrode in einer frischen Sulfatlösung wieder als Anode. Das Potential derselben ohne Anlegung einer elektromotorischen Kraft war + 0,39 Volt. Darnach war das Eigenpotential durch die vorher durchgeführte Polarisierung keineswegs beeinflußt worden. Ich ließ dann die Elektrode abermals 20 Minuten lang mit der Sulfatlösung in Berührung, ohne den Strom zu schließen. Als nach 20 Min. bei 170 Stromschluß erfolgte, zeigte sich, daß das Eisen sich wiederum aktiv verhielt, um erst nach 15 Minuten passiv zu werden.

Aus der folgenden Tabelle ist zu entnehmen, daß die früher an der Elektrode vorgenommene Passivierung deren anodisches Verhalten nicht beeinflußt haben kann.

Gefällsdraht	Zeit	Pot.	Stromstärke
cm	Min.	Volt	Amp.
170	9^{05} h	+ 0,11	0,32
170	9^{10} h	+ 0,08	0,30
170	9^{15} h	— 0,85	0,005
170	9^{20} h	— 1,18	0,00

Also auch dieses Mal hat die längere Berührung der Elektrode mit dem Elektrolyten Kaliumsulfat bei Stromlosig-

keit bewirkt, daß trotz Einschaltung der Spannung, die dem Punkt 170 entspricht, die Aktivität kurze Zeit bestehen blieb; erst nach längerer Polarisierung tritt dann der passive Zustand auf.

Nachdem das Potential der Anode — 1,18 Volt geworden war, ließ ich den Elektrolyten abfließen, spülte die Elektrode gut mit Alkohol und Äther ab und beschickte den Zylinder mit frischer Sulfatlösung. Sofortiges Schließen des Stromes bei Punkt 170 zeigte folgendes:

Die Ampèremeternadel zuckte auf, zeigte flüchtig auf 0,02 Ampère, ging jedoch sofort auf Null zurück. Das Potential betrug — 1,18 Volt. In diesem Falle tritt also Passivität sofort ein; auch die Sauerstoffentwicklung ließ sich konstatieren.

Nun wurde der Strom wieder unterbrochen und erst nach ca. 20 Minuten lang andauernder Berührung des Eisens mit dem Elektrolyten von neuem bei Punkt 170 geschlossen. Das Potential betrug nun + 0,13 Volt und erst nach ca. 20 Minuten war wieder das negative Potential — 1,18 Volt erreicht. Aus diesen noch vielfach wiederholten Versuchen ergibt sich also folgendes:

Legt man an die Eisenelektrode in frischer Sulfatlösung die Spannung, die dem Punkt 170 entspricht, an (und zwar, ohne daß man dabei die Anode mit dem Elektrolyten längere Zeit ohne Strom in Berührung läßt), so tritt sofort Passivität ein und das Potential beträgt — 1,18 Volt und — 1,67 Volt. Ganz anders dagegen ist das Verhalten der Eisen-Anode, wenn dieselbe ohne Strom einige Zeit mit frischem, unbenutztem Kaliumsulfat in Berührung bleibt. Dann ist auch bei Stromschluß mit einer Spannung, die zur Herbeiführung der Passivität genügt, die Aktivität des Eisens einige Zeit konstant. Es ist dies ein wichtiger Unterschied zu dem Verhalten des Eisens in Kaliumnitratlösung. In letzterer tritt die Passivität nach längerer Stromunterbrechung stets wieder sofort bei der erforderlichen Spannung auf. In der Sulfatlösung dagegen kann unter bestimmten Bedingungen auch bei der Spannung, bei der sonst Passivität erhalten wird, immer noch für kurze

Zeit der aktive Zustand beobachtet werden. Von diesen Bedingungen scheint die wichtigste ein längeres Verweilen der Elektrode in der Kaliumsulfatlösung zu sein. Daraus ist zu schließen, daß durch Berührung der Elektrode mit dem Elektrolyten bei Stromlosigkeit entweder mit ersterer oder mit letzterem eine Veränderung erfolgt, auf Grund welcher bei der Spannung, die erfahrungsgemäß zur Herstellung des passiven Zustandes genügte, Aktivität bestehen bleibt. Die Elektrode selbst kann keine Veränderung erlitten haben, da auch nach längerer Berührung bei Stromlosigkeit mit Sulfatlösung beim Einbringen in eine frische Lösung bei hoher Spannung (170) Passivität eintritt. Somit kann nur der Elektrolyt durch Berührung mit der Elektrode bei Stromlosigkeit verändert worden sein. Auf Grund später zu erörternder Versuche mit Ferro- und Ferri-Sulfat als Elektrolyten wurde konstatiert, daß in ersterem Falle keine Passivität eintritt. Im Ferri-Sulfat dagegen zeigte sich die Eisenanode bei entsprechend hoher Spannung passiv. Es ist deshalb naheliegend, anzunehmen, daß die Veränderung des Elektrolyten darin besteht, daß Ferro-Ionen, wenn auch in geringer Menge, in Lösung gehen. Infolgedessen macht sich der aktivierende Einfluß derselben geltend, indem bei der Spannung, die für die Passivität erforderlich ist, anodische Auflösung des Eisens erfolgt. Da nun aber infolge des Stromdurchganges die die Passivität erzeugenden chemischen Vorgänge fortgesetzt ausgelöst werden und die aktivierenden überwiegen, so tritt schließlich nach einiger Zeit doch wieder Passivität ein. Wie bereits oben bemerkt, steht das Verhalten des Eisens in Kaliumsulfat in einem gewissen Gegensatz zu den Ergebnissen der Versuche in Kaliumnitrat. Denn in letzterem war eine längere Berührung der Elektrode mit dem Elektrolyten bei Stromlosigkeit von keinem Einfluß auf den Eintritt der Passivität. Man muß im Sinne der obigen Annahme daraus schließen, daß das Eisen auch bei längerer Berührung mit Kaliumnitratlösung in stromlosem Zustand keine Ferro-Ionen in Lösung sendet und somit die Bildung von Eisenoxydul-Nitrat nicht stattfindet. Erklärlich ist ein solches Verhalten wohl nur durch die Eigenschaft des NO_3-Ions, einen hohen

Sauerstoffdruck zu besitzen, der das Eisen nicht angreift, während die Kaliumsulfatlösung durch eine geringe Acidität Eisen-Ionen bilden kann.

Bei Kalium-Nitrat wurde auf Grund coulometrischer Bestimmungen nachgewiesen, daß passiviertes Eisen vom Potential — 1,61 Volt sich trotz dieses hohen negativen Potentials bis zu 77,7% anodisch löste.

Es war deshalb wichtig, in ähnlicher Weise bei Sulfat Versuche anzustellen. Eine gründlich gereinigte Eisenelektrode wurde in frischer Sulfatlösung als Anode benutzt. Sie wog 14,4908 gr, das Potential ohne elektromotorische Kraft betrug + 0,39 Volt. Als Coulometer diente das früher bei Kaliumnitrat beschriebene Silber-Coulometer. Ich stellte zwei Versuche an; beim ersten wurde der Strom auf Punkt 160 geschlossen und so das Anodenpotential zu — 0,85 Volt gemessen; die Stromstärke war nicht abzulesen. Bei dieser Spannung dauerte die Elektrolyse drei Stunden lang. Eine Schlierenbildung am Eisen war nicht zu beobachten. Trotzdem konnte nach Ablauf der drei Stunden in dem Elektrolyten Eisen nachgewiesen werden. Das Potential der Anode betrug am Ende des Versuches — 0,91 Volt. Das Gewicht der Elektrode bestimmte ich zu 14,2440 gr. Folglich sind 0,2468 gr in Lösung gegangen. Im Coulometer waren 0,9614 gr Silber abgeschieden worden; denselben entsprechen nach dem Gesetz von Faraday 0,2489 gr Eisen. Also müssen sich trotz des Potentials - 0,85 Volt 99,1% Eisen anodisch aufgelöst haben.

Beim zweiten Versuch legte ich die Spannung des Punktes 220 an, um zu untersuchen, ob bei dem stärker negativen Potential ebenfalls eine derartige starke anodische Auflösung eintreten kann.

Die sonstigen Bedingungen bei diesem Versuch waren die gleichen wie beim ersten. Die benutzte Elektrode wog 14,1248 gr; das Potential der Anode bei der Spannung des Punktes 220 betrug — 1,71 Volt. Die Stromstärke war nicht messbar; die Nadel des Ampèremeters stand fast auf Null. Die Elektrolyse dauerte wiederum drei Stunden. Am Ende des Versuches hatte die Elektrode das Gewicht 14,1244 gr

und den im Silbercoulometer ausgeschiedenen 0,0088 gr Silber entsprachen 0,00228 gr Eisen. Obwohl also das Potential — 1,71 Volt bezw. — 1,77 Volt betrug, hatten sich immer noch 17,3% Eisen anodisch aufgelöst.

Aus diesen beiden quantitativen Versuchen geht hervor, daß bei der kleineren Spannung und dem Potential — 0,85 Volt 99,1% und bei der höheren Spannung und dem Potential 1,77 Volt nur noch 17,3% Eisen gelöst worden waren. Dieser Befund steht vollkommen im Einklang mit dem im vorhergehenden Anschauungen über die Ursache des Eintretens der Passivität durch Elektrolyse.

Bei den Versuchen in Kaliumnitrat hat sich gezeigt, daß bei Punkt 180 das Potential — 1,61 Volt betrug; in Lösung gegangenes Eisen 77,7%.

Bei Kaliumsulfat dagegen:

Bei Punkt 160: Potential — 0,85 Volt und das in Lösung gegangene Eisen 99,1%.

Es hat also das SO_4-Ion ein größeres Bestreben, mit Eisenatomen zu reagieren, als Sauerstoff durch Einwirkung auf das Wasser zu bilden. Abgesehen von diesem Unterschied decken sich die Versuchsergebnisse des Eisens in Kaliumsulfat mit denen in Kaliumnitrat. Wie bei den Versuchen in letzterem wurden auch bei Kaliumsulfat ähnliche Versuche unter Zugabe von Kaliumchlorid angestellt. Nachdem bei einem Versuch dieser Art die Elektrode das Potential — 1,67 Volt angenommen hatte, ließ ich von oben durch das Auffüllrohr $^1/_1$ n Kaliumchlorid in das Sulfat eintropfen. Dabei wurde wieder wie in früheren Fällen die dem zufließenden Kaliumchlorid entsprechend gleiche Menge Kaliumsulfat abgelassen, so daß das Niveau des Elektrolyten stets gleich hoch blieb.

Beim ersten Tropfen Kaliumchlorid zeigte sich schon ein sofortiges Ausschlagen der Ampèremeternadel. Das sofort gemessene Potential betrug + 0,05 Volt. Ich ließ noch ca. 8–10 Tropfen Kaliumchlorids zu dem Elektrolyten einfallen, mit dem Erfolg, daß das Potential stärker positiv wurde und die Stromstärke zunahm.

Gefällsdraht	Potential	Stromstärke
cm	Volt	Amp.
170	+ 0,05	0,3
170	+ 0,07	0,35
170	+ 0,08	0,37
170	+ 0,13	0,45

Es trat natürlich mit dem Vorhandensein des Chlorids die anodische Auflösung des Eisens ein. Auch hier wurde also der passive Zustand sofort durch die Zugabe von Chlor-Ionen aufgehoben und der aktive Zustand hergestellt.

Nach ca. 30 Minuten Stromschluß hatte sich um die Anode allmählich eine Hülle gebildet, wie sie in Kaliumchlorid allein früher erhalten worden war. Die Folge davon war, daß die gleichen Erscheinungen eintraten, wie sie beim Kaliumchlorid besprochen wurden. Die Nadel des Ampèremeters ging von 0,45 Ampère zurück auf 0,22 Ampère und schließlich fiel das Potential der Anode auf 1,16 Volt, wobei gleichzeitig Sauerstoffentwicklung eintrat. Sobald die anodische Hülle entfernt wurde, trat wiederum aktives Verhalten des Eisens ein. Das Potential betrug + 0,11 Volt und es bedurfte eines Zeitraumes von 15 Minuten, bis es wieder infolge der Ausbildung der anodischen Schicht auf 1,18 Volt gesunken war. Nachdem die Versuche keinen prinzipiellen Unterschied gegenüber den in Kaliumnitrat vorgenommenen aufweisen, können auch für diese letzten Ergebnisse die am Schluß der Versuche mit Kaliumnitrat gemachten Ausführungen zur Anwendung gebracht werden.

IV.

Versuche in Ferro- und Ferri-Sulfat.

Bei den Versuchen mit Kaliumsulfat wurde betont, daß das unterschiedliche Verhalten gegenüber Kaliumnitrat anscheinend durch die Anwesenheit von Ferro-Salz im Elektrolyten bedingt ist, da wie bekannt, in Ferro-Sulfatlösung keine Passivität eintritt. Es konnte deshalb die Untersuchung über die Wirkung der SO_4-Ionen nicht abgeschlossen werden,

bevor nicht Versuche mit Ferro- und Ferri-Sulfat unternommen waren.

a) **Versuche in Ferro-Sulfat.**

Zu denselben diente eine $^1/_1$ n Lösung von chemisch reinem Ferro-Sulfat. Das Potential der Anode betrug in stromlosem Zustand etwa + 0,38 Volt. Die Elektrolyse begann ich mit Stromschluß auf Punkt 50 des Gefällsdrahtes. Die Messung des Potentials geschah von 5 zu 5 Minuten.

Gefällsdraht	Potential	Stromstärke
cm	Volt	Amp.
50	+ 0,29	0,01
60	+ 0,29	0,02
70	+ 0,27	0,05
80	+ 0,27	0,05
90	+ 0,25	0,07
100	+ 0,24	0,09
110	+ 0,24	0,10
120	+ 0,23	0,13
130	+ 0,22	0,14
140	+ 0,22	0,14
150	+ 0,20	0,16
160	+ 0,18	0,18
170	+ 0,16	0,19
180	+ 0,14	0,21
190	+ 0,12	0,21
200	+ 0,10	0,24
210	+ 0,10	0,24
220	+ 0,08	0,27
230	+ 0,06	0,32
240	+ 0,04	0,34

Aus der Tabelle ist zu ersehen, daß mit der Zunahme der äußeren Spannung die Stromstärke wächst; es könnte das als Beweis dafür angesehen werden, daß eine Änderung des elektromotorischen Verhaltens nicht eintritt und die Anode sich glatt auflöst. Auf der Anode findet auch, wie die direkte Beobachtung ergab, keine ersichtliche Änderung der Oberfläche statt. Dieselbe bleibt vollständig blank. Es hatte

ganz den Anschein, als ob eine einfache Elektrolyse nach Art der Galvanoplastik stattfände, bei der an dem Zustand des ganzen Systems gar nichts geändert wird. Auch der Abfall des positiven Potentials der Anode ist ein so langsamer und stetiger, daß darin nur eine weitere Stütze für diese Annahme erblickt werden könnte. Der Spannungsabfall des Potentials um 0,2 Volt ist erklärlich durch die an der Elektrode auftretenden elektrischen Widerstände.

Im Widerspruch mit diesen Tatsachen steht nun aber die Beobachtung, daß die Lösung des Elektrolyten allmählich schwach braunrot wurde und bei der Prüfung die Anwesenheit von Ferrisalz erkennen ließ. Es war dabei völlig ausgeschlossen, daß die Bildung des Oxydsalzes durch Luftsauerstoff bewirkt worden war, da während des Versuches die ganze Apparatur luftdicht abgeschlossen war, so daß von außen Sauerstoff nicht in den Zylinder gelangen konnte. Die Oxydation zu Ferrisalz ist also unbedingt auf elektrolytischem Wege erfolgt; d. h. an der Anode muß eine Sauerstoffabscheidung und Aufnahme des letzteren durch das Ferrosulfat stattgefunden haben.

Es ist zwar einigermaßen merkwürdig, daß diese Oxydation schon bei Potentialen von + 0,08, + 0,06 und + 0,04 Volt stattfinden soll. Jedoch braucht der Vorgang der Oxydation deshalb in diesem Falle nicht direkt für unmöglich angesehen zu werden, da er ja nur in sehr geringem Umfang zu verlaufen braucht und deshalb einen bedeutenden Einfluß auf das Potential nicht ausüben kann.

Es war naheliegend, zu vermuten, daß durch Fortsetzung der Elektrolyse ein weiteres Herabsinken des Potentials und eine steigende Zunahme des Oxydsalzes stattfinden wird, so daß schließlich der Sauerstoff in freier Form entweichen muß und damit passive Erscheinungen eintreten. Deshalb überließ ich bei Punkt 240 die Elektrolyse 20 Stunden sich selbst. Das Potential wurde von 5 zu 5 Minuten gemessen. Es ging von 0,06 Volt ganz allmählich zu negativen Werten über. Die Tabelle zeigt, daß schon nach den ersten zehn Minuten das Potential negativ zu werden begann.

Potential Volt	Stromstärke Amp.
+ 0,06	0,34
+ 0,04	0,32
— 0,02	0,30
— 0,10	0,25
— 0,13	0,19
— 0,16	0,12
— 0,16	0,11
— 0,18	0,08
— 0,18	0,07
— 0,19	0,06
— 0,22	0,02
— 0,26	0,00
— 0,31	0,00
— 0,37	0,01
— 0,48	0,02
— 0,57	0,03
— 0,69	0,05
— 0,72	0,07
— 0,86	0,09
— 1,20	0,12
— 1,41	0,15
— 1,60	0,15
— 1,81	0,17
— 1,91	0,19
— 1,93	0,19

Sobald das Potential — 0,31 Volt erreicht war, ging die Zunahme rascher und bei — 0,72 Volt konnte Sauerstoffentwicklung beobachtet werden. Nach 20 Stunden betrug das Potential — 1,93 Volt; dasselbe blieb so eine Zeitlang (ca. 5 Minuten) konstant. Es waren somit alle Erscheinungen, die für die Passivität als charakteristisch gelten, gegeben. Der Elektrolyt zeigte am Schluß des Versuches eine tiefbraune Farbe und besaß gegen Kaliumpermangat keine reduzierenden Eigenschaften mehr. Also mußte vollständige Überführung in Ferrisalz eingetreten sein. Die braune Färbung des Elektrolyten beweist ferner, daß die Lösung basisches Ferrisulfat

enthielt. Die Bildung basischer Verbindungen muß in der Tat erfolgen; denn bei derartigen Elektrolysen wird an der Kathode nicht allein Metall, sondern auch Wasserstoff abgeschieden und durch das Auflösen der Anode vermehrt sich die Anzahl der in der Lösung vorhandenen Metall-Ionen gegenüber der unverändert bleibenden Säure-Ionen. Wird überdies, wie in diesem Fall, außer dem durch Überführung des Metallsalzes in eine höhere Oxydationsstufe der Bedarf von Säure-Ionen noch weiterhin vergrößert, so ist die Bildung von basischen Salzen unvermeidlich. Solange das Ferrosalz noch in genügender Menge vorhanden ist, bleibt das Eisen aktiv. Mit zunehmender Bildung von Ferrisulfat dagegen bemerken wir, daß das Potential der Anode allmählich negativer wird und schließlich ein Sauerstoffpotential resultiert.

Der Vorgang bei der anodischen Polarisierung des Eisens in Ferrosulfat ist demnach qualitativ der in Kaliumnitrat und Kaliumsulfat gleich. Auch hier tritt durch Einwirkung des SO_4-Ions auf Wasser Sauerstoff auf; doch besteht der Unterschied darin, daß der Sauerstoff zunächst zur Überführung des Oxydulsalzes in Oxydsalz verwendet wird. Die Menge des Ferrisulfats nimmt somit mit der Vergrößerung der Spannung bezw. Stromdichte zu und das Anodenpotential sinkt. Da fernerhin die Bildung des Sauerstoffs sich steigert, erfolgt auf diese Weise der Verbrauch des noch vorhandenen Oxydulsalzes sehr schnell und schließlich wird erreicht, daß zur Sauerstoffaufnahme kein Ferrosulfat mehr vorhanden ist. Infolgedessen muß der Sauerstoff im freien Zustand entweichen, wodurch das Eisen die Erscheinung der Passivität zeigt und sein Potential auf das der Sauerstoffbildung herabsinkt.

b) **Versuche in Ferri-Sulfat.**

Es war der Vollständigkeit halber notwendig, Versuche anzuschließen, bei denen Ferrisulfat als Elektrolyt diente. Zu diesem Zweck diente $^1/_1$ n Ferrisulfat. Das Potential der Anode ohne elektromotorische Kraft betrug + 0,15 Volt und ging nach 15 Minuten auf — 0,10 Volt zurück. Der Strom wurde bei Punkt 50 des Meßdrahtes geschlossen, die Spannung

dann von 5 zu 5 Minuten jeweils um 10 cm vergrößert und die Anodenpotentiale gemessen.

Wie zu erwarten, war das Potential gleich nach Stromschluß nur noch schwach positiv; schon bei Punkt 60 stellte es sich auf einen negativen Wert ein, um mit zunehmender Spannung zurückzugehen. Bei dem Potential — 0,89 Volt auf Punkt 150 begann die Sauerstoffentwicklung deutlich sichtbar zu werden. Am Schluß des Versuches, bei Punkt 200 hatte die Anode das Potential — 1,91 Volt; die Stromstärke betrug 0,17 Ampère.

Gefällsdraht	Potential	Stromstärke
cm	Volt	Amp.
50	+ 0,05	0,01
60	— 0,01	0,00
70	— 0,07	0,00
80	— 0,15	0,00
90	— 0,22	0,01
100	— 0,31	0,01
110	— 0,40	0,02
120	— 0,47	0,02
130	— 0,55	0,03
140	— 0,67	0,05
150	— 0,81	0,07
160	— 1,01	0,09
170	— 1,27	0,10
180	— 1,45	0,12
190	— 1,73	0,15
200	— 1,91	0,17

Auf erfolgte Stromunterbrechung bei Punkt 200 konnte das Potential der Anode noch als ein negatives erkannt werden. Es ging ständig in die Höhe und war nach 20 Minuten wieder auf dem Ausgangspotential + 0,16 Volt angelangt. Es zeigt sich also die wichtige Tatsache, daß nach Stromunterbrechung von selbst wieder ein positives, aktives Potential sich einstellt. In dieser Beziehung besteht kein Unterschied zwischen dem Ferrisulfat und den bisher verwendeten Elektrolyten.

Da das Ferrosulfat einen aktivierenden Einfluß auf das Eisen ausübt, war es von Interesse, zu untersuchen, wie ein Zusatz von Ferrosulfat zu dem in Ferrisulfat passivierten Eisen sich äußert. Zu diesem Zweck polarisierte ich eine Eisenelektrode in Ferrisulfat bei Punkt 200; das Potential betrug — 1,93 Volt und die Stromstärke 0,18 Ampère. Sofort nach der Messung des passiven Potentials ließ ich einen einzigen Tropfen Ferrosulfat zu dem Elektrolyten einfließen. Die Nadel des Ampèremeters schlug darauf sogleich auf 0,41 Ampère aus und blieb daselbst einstweilen stehen. Das sofort festgestellte Potential war ein aktives; nämlich + 0,17 Volt. Diese Aktivität der Anode war jedoch nicht von langer Dauer; nach ungefähr 1 Minute kehrte die Nadel des Ampèremeters ruhig und zwar in einem Zuge auf 0,15 zurück und das Potential der Anode stellte sich wieder auf — 1,91 Volt ein.

Eine Wiederholung dieses Versuches ergab das gleiche Resultat. Nur ließ ich, nachdem sich das Potential auf — 1,91 Volt eingestellt hatte, statt eines Tropfens Ferrosulfat deren drei nacheinander in den Elektrolyten einfallen. Genau wie oben beim vorigen Versuch reagierte die Nadel des Ampèremeters sofort; sie ging auf 0,50 Ampère, um auch dieses Mal die eingenommene Höhe zu behalten. Das Anodenpotential betrug + 0,20 Volt. Dieses Mal blieb der aktive Zustand der Elektrode ca. 4 bis 5 Minuten bestehen, um nach dieser Zeit wiederum in den passiven überzugehen. Das Potential stellte sich abermals auf — 1,93 Volt ein.

Aus den beiden Versuchen geht also zweifellos hervor, daß durch die Gegenwart des Ferrosulfats die Passivität der Anode aufgehoben wird. Die Wirkung des Ferrosulfats entspricht ganz den Erfahrungen, die bei den Versuchen des Eisens in Ferrosulfat allein gemacht wurden. Auch dort verhielt sich das Eisen solange aktiv, bis schließlich völlige Überführung in Ferrisalz erfolgt war. Die geringen Mengen von Ferrosulfat, die bei den letzten Versuchen dem Ferrisulfat zugegeben wurden, konnten also ebenfalls infolge der anodisch stattfindenden Oxydation des Ferrosulfats ihre aktivierende Wirkung bloß solange zum Ausdruck bringen, bis der Elektrolyt wiederum nurmehr aus Ferrisulfat bestand.

V.

Versuche in essigsaurem Kalium.

Um die Richtigkeit der bisher vertretenen Anschauungen über die Passivität weiter zu prüfen, wurden noch zwei organische Salze als Elektrolyte benutzt. Ich verwendete für diese Versuche essigsaures Kalium und darnach weinsaures Kalium.

Die Lösung des essigsauren Kalium reagierte schwach sauer. Das Potential betrug bei Stromlosigkeit + 0,36 Volt. Bei der Polarisierung der Anode geschahen Potentialmessungen von 5 zu 5 Minuten.

Gefällsdraht	Potential	Stromstärke
cm	Volt	Amp.
70	+ 0,21	0,00
80	+ 0,15	0,00
90	— 0,11	0,00
100	— 0,23	0,00
110	— 0,28	0,00
120	— 0,35	0,00
130	— 0,59	0,01
140	— 0,73	0,02
150	— 0,82	0,02
160	— 0,93	0,03
170	— 1,19	0,04
180	— 1,33	0,06
190	— 1,41	0,07
200	— 1,59	0,08

Aus der Tabelle geht hervor, daß zunächst bei Punkt 70 und 80 das Anodenpotential noch positiv ist. Schon bei 90 erfolgte ein Potentialabfall auf — 0,11 Volt, um von da ab ständig stärker negativ zu werden. Bei Punkt 130 konnte erst ein Ausschlagen der Ampèremeternadel abgelesen werden. Es trat hiermit gleichzeitig eine sichtbare Gasentwicklung auf. Bei den kleinen Spannungen, die hier zur Verwendung kamen, war die Gasbildung natürlich sehr schwach. Eine Analyse der Anodengase war daher wegen der geringen Mengen

nicht möglich. Es dürfte sich aber der Hauptsache nach um eine schwache Sauerstoffbildung handeln; denn die von Kolbe ausgeführten Untersuchungen haben festgestellt, daß die Zerlegung der $CH_3 \cdot COO$-Ionen in Kohlensäure und Äthan bei wesentlich höheren Spannungen erfolgt. Der Elektrolyt blieb während der Elektrolyse farblos; erst bei der Spannung 200 trat schließlich eine schwache Trübung auf. Die Gasentwicklung war übrigens bei der Spannung des Punktes 200 ziemlich lebhaft. Als dann Unterbrechung des Stromes erfolgte, blieb zunächst das Potential der Elektrode negativ, um jedoch nach 5 Minuten + 0,06 Volt und nach 20 Minuten — 0,37 Volt zu werden. Der ganze Versuch wurde des öfteren wiederholt und lieferte gut übereinstimmende Zahlenwerte.

Um festzustellen, in welchen Mengen die anodische Auflösung bei stark negativem Potential erfolgt, unternahm ich folgenden Versuch.

Eine gewogene Elektrode polarisierte ich in frischer Lösung von essigsaurem Kalium bei der Spannung 200 achtzehn Stunden lang. Das Potential betrug sofort — 1,57 Volt. Die Menge des gelösten Eisens war 0,0177 gr. Das analog den früheren Versuchen verwendete Coulometer enthielt 0,2185 gr Silber ausgeschieden. Dieser Silbermenge entsprechen 0,5659 gr Eisen. Demnach hatten sich also 31,2% Eisen gelöst. Das Potential am Schluß des Versuches betrug — 1,71 Volt.

Die Begründung dafür, daß sich eine derart geringe Menge Eisen gelöst hat, liegt zunächst in der geringen Reaktionsfähigkeit des Eisens mit dem $CH_3 \cdot COO$-Ion. Infolgedessen tritt die Reaktion desselben mit Wasser in den Vordergrund und der entstehende Sauerstoff drückt dem Eisen sein negatives Potential auf.

VI.

Versuche in weinsaurem Kalium.

In gleicher Weise wurden die Versuche mit weinsaurem Kalium ausgeführt. Das dazu verwendete Salz war chemisch

rein und reagierte schwach sauer. Das Ausgangspotential des Eisens ohne Strom betrug in der Lösung ($^1/_1$ n) + 0,41 Volt. Die Polarisierung der Anode begann bei niederer Spannung; die Potentialmessungen erfolgten von 5 zu 5 Minuten in der üblichen Weise.

Gefällsdraht	Potential	Stromstärke
cm	Volt	Amp.
70	+ 0,19	0,00
80	+ 0,12	0,00
90	— 0,18	0,00
100	— 0,27	0,00
110	— 0 35	0,01
120	— 0,48	0,02
130	— 0,61	0,02
140	— 0,78	0,03
150	— 0,85	0,04
160	— 0,98	0,06
170	— 1,23	0,09

Die Tabelle zeigt, daß auch bei dem weinsauren Kalium das Potential anfangs noch positiv ist, um aber schon von 90 ab negativ zu werden. Allmählich beginnt auch dann eine anodische Gasentwicklung, die mit der Vergrößerung der Spannung deutlich zunimmt. Eine Analyse der Anodengase war hier mit Rücksicht auf die geringe Menge nicht möglich. Bei der kleinen Stromdichte dürfte es sich auch diesmal im wesentlichen um Sauerstoffentwicklung handeln.

Der Elektrolyt hatte sich gegen Ende des Versuches schwach getrübt, während die Elektrode unverändert blank blieb. Auf Stromunterbrechung bei Punkt 170 wurde das Potential sofort weniger negativ, um nach ungefähr 5 Minuten auf 0,40 Volt anzusteigen (Ausgangspotential).

Es war auch beim weinsauren Kalium wichtig, festzustellen, wieviel Eisen anodisch sich löst, wenn die Elektrode ein hohes negatives Potential aufweist.

Die gewogene Elektrode polarisierte ich wie in essigsaurem Kalium bei Punkt 200. Das Potential betrug sofort

— 1,78 Volt. Auch hier dauerte die Elektrolyse wie bei dem essigsauren Kalium 18 Stunden lang. Der Gewichtsverlust der Elektrode betrug 0,0148 gr; das im Coulometer ausgeschiedene Silber wog 0,2821 gr. Denselben entsprechend 0,0735 gr Eisen, so daß sich also 20,1% Eisen gelöst hatten.

Es hat sich demnach gezeigt, daß bei derselben Spannung in weinsaurem Kalium sich weniger Eisen gelöst hat, als in essigsaurem Kalium. Die Reaktionsgeschwindigkeit des Eisens mit den Anionen der Weinsäure ist also geringer als mit den Anionen der Essigsäure; und demzufolge die Reaktion der Weinsäure-Anionen mit Wasser eine lebhaftere. Bei dem weinsauren Kalium untersuchte ich noch den Einfluß der Chlor-Ionen.

Ich polarisierte zu dem Zweck die Eisenelektrode bei Punkt 90. Es resultierte das Potential — 1,18 Volt und der Ausschlag der Ampèremeternadel zeigte 0,08 Ampère an. Auf Zusatz von 2 Tropfen Kaliumchlorid schlug die Nadel auf 0,16 Ampère aus, das Potential wurde + 0,18 Volt und es erfolgte sichtbare Auflösung der Anode. Auf der Elektrode bildete sich ein bläulich weißer, gallertartiger Mantel, der zusehends stärker wurde. Das Potential blieb fast 10 Minuten lang konstant + 0,18 Volt. Nach dieser Zeit fiel die Nadel von 0,16 auf 0,6 Ampère. Damit war eine Potentialänderung von 0,18 Volt zu — 0,52 Volt verknüpft. Dieser Abfall des Potentials ist aber nur auf die entstandene Hülle zurückzuführen. Daß das Potential trotz der Wirksamkeit der Hülle einige Zeit noch positiv blieb, ist so zu erklären, daß der gallertartige, schwammige Überzug die Diffusion der Chlor-Ionen weniger verhindert als die kompakte Schicht, die in den Salzen anorganischer Säuren erhalten wurde. Über die chemische Zusammensetzung des anodischen Mantels sind Analysen nicht ausgeführt worden, da sie für die prinzipielle Bedeutung der passiven Erscheinungen nicht von Wichtigkeit sind.

Nach der Entfernung des Überzuges von der Anode zeigte dieselbe in weinsaurem Kalium wieder ihr ursprüngliches Verhalten. Das Potential betrug bei Punkt 70 wie zu Anfang abermals + 0,19 Volt.

Vergleicht man die Ergebnisse der beiden Versuchsreihen in essigsaurem und weinsaurem Kalium, so sieht man, daß in dem elektrochemischen Verhalten der beiden Salze ein eigentlicher Unterschied nicht besteht. Nur erfolgt die Passivität in weinsaurem Kalium bei geringerer Spannung als in essigsaurem Kalium. Infolgedessen ist auch die bei stark negativem Potential in Lösung gehende Eisenmenge bei weinsaurem Kali eine geringere als in essigsaurem Kali.

Die ganzen Versuchsergebnisse der beiden organischen Salze stimmen mit denjenigen der bisher verwendeten anorganischen Elektrolyte so überein, daß sie für die Richtigkeit der bisher vertretenen Anschauungen über die Entstehung der Passivität bei anodischer Polarisierung des Eisens in Anspruch genommen werden können.

VII.

Versuche in Cyankalium.

Zum Schluß habe ich noch Versuche mit Cyankalium als Elektrolyt ausgeführt. Cyankalium besitzt wie Kaliumchlorid in seinem Anion keinen Sauerstoff und da das CN-Ion mit dem Cl-Ion viele Ähnlichkeit besitzt, könnte man vermuten, daß sich dieselben ganz gleich verhielten. Da jedoch die Reaktionsgeschwindigkeit der Cl-Ionen mit Eisen eine weit größere sein muß als wie der CN-Ionen und außerdem die Cyankaliumlösung OH-Ionen enthält, durfte erwartet werden, daß die in Cyankalium polarisierte Anode rasch ein negatives Potential aufweist.

Versuchsanordnung und Elektrodenmaterial blieben wie bisher. Die Cyankaliumlösung war eine chemisch reine Normallösung und reagierte wie bekannt alkalisch. Das Potential des Eisens in Cyankalium ohne elektromotorische Kraft betrug zunächst + 0,13 Volt und ging nach 10 Minuten auf + 0,08 Volt zurück. Es war infolgedessen ohne weiteres zu erwarten, daß schon bei geringer Spannung ein negatives Anodenpotential eintritt. Die Polarisierung der Anode begann bei der Spannung des Punktes 50 und wurde von 5 zu 5 Minuten gesteigert; gleichzeitig geschahen Potentialmessungen.

Gefällsdraht cm	Potential Volt	Stromstärke Amp.
50	— 0,03	0,00
60	— 0,05	0,00
70	— 0,09	0,00
80	— 0,17	0,00
90	— 0,27	0,00
100	— 0,59	0,00
110	— 0,83	0,00
120	— 0,91	0,00
130	— 0,93	0,00
140	— 0,94	0,00
150	— 0,96	0,00
160	— 0,98	0,00
170	— 1,02	0,01
180	— 1,08	0,015
190	— 1,13	0,02
200	— 1,17	0,03
210	— 1,19	0,04
220	— 1,21	0,05
230	— 1,23	0,06
240	— 1,25	0,07

Die Tabelle zeigt, daß das Potential in der Tat sofort ein negatives ist und mit der Vergrößerung der Spannung mehr und mehr sinkt. Von Punkt 70 ab geschieht diese Abnahme sehr rasch, bis das Potential — 0,91 Volt bei Punkt 120 erreicht war. Von da ab ging das Potential ganz langsam zurück. Die Nadel des Ampèremeters blieb auf Null stehen und erst mit dem Potential — 1,02 Volt (bei Punkt 170) erfolgte deutlicher Ausschlag auf 0,01 Ampère. Bei der Spannung des Punktes 150 (Potential — 0,95 Volt) wurde zuerst ganz schwache anodische Gasentwicklung beobachtet. Dieselbe nahm dann ständig zu und wurde bei 190 ziemlich lebhaft. Mit Zunahme der Spannung traten bei Punkt 200 feine blaugrüne Schlieren auf, die sich in dem Elektrolyten auflösten.

Wir haben früher bei allen bisher verwendeten Elektrolyten festgestellt, daß auch bei sehr starkem negativem

Potential der Elektrode sich dieselbe nie als völlig unangreifbar gezeigt hat. Es war deshalb interessant, auch hier bei Cyankalium zu untersuchen, in welchen Mengen das Eisen bei passivem Potential anodisch gelöst wird.

Zu diesem Zweck polarisierte ich eine frische gewogene Eisenelektrode bei der Spannung des Punktes 240. Das Potential betrug direkt nach Stromschluß — 1,19 Volt und nach 10 Minuten — 1,23 Volt; die Stromstärke war 0,07 Ampère. Es traten sofort Gasbläschen an der Elektrode auf und nach kurzer Zeit bildeten sich wiederum blaugrüne Schlieren, die sich ebenfalls in Cyankalium auflösten. Der Versuch dauerte 16 Stunden; das Endpotential war — 1,26 Volt und die Stromstärke 0,08 Ampere. Der Gewichtsverlust der Anode betrug 0,0262 gr Eisen. Das Coulometer enthielt 5,2934 gr Silber; demselben entsprechen 1,3708 gr Eisen, so daß sich also 1,9% Eisen anodisch gelöst hatten.

Diese im Vergleich zu früheren analogen Versuchen in anderen Elektrolyten auffallend geringe Menge gelösten Eisens ist zunächst darauf zurückzuführen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der CN-Ionen mit Eisen überhaupt gering ist. Die anodisch abgeschiedenen CN-Ionen reagieren deshalb schon von niederer Spannung ab mit Wasser unter Sauerstoff- und Blausäure-Bildung. Deshalb stellt sich das Potential bei Stromschluß auf Punkt 70 auf einen negativen Wert ein.

Bei der so außerordentlich passivierenden Wirkung der CN-Ionen war es nicht überflüssig, noch einen Versuch mit Kaliumchlorid-Zugabe auszuführen. Derselbe wurde in der früher angegebenen Weise durchgeführt.

Das Potential des Eisens in der reinen Cyankaliumlösung betrug ohne elektromotorische Kraft wiederum + 0,16 Volt. Auf Stromschluß bei 150 stellte sich das Potential sofort auf - 0,87 Volt ein und ging nach 5 Minuten weiter auf — 0,96 Volt zurück. Die Nadel des Ampèremeters blieb auf Null stehen. Jetzt folgte nach und nach ein Zusatz von drei Tropfen Kaliumchlorid unter gleichzeitiger Entfernung derselben Menge Cyankalium. Die Nadel des Ampèremeters gab einen minimalen Ausschlag über Null hinaus und das Anodenpotential wurde — 0,81 Volt, war also etwas angestiegen.

Das Resultat dieser Zugabe von Kaliumchlorid war also ganz verschieden von dem bei allen bisher verwendeten Elektrolyten. Man hätte erwarten können, daß wie in früheren Fällen, sofort ein positives Potential auftritt. Um festzustellen, ob ein weiterer Zusatz von Kaliumchlorid eine Änderung des Anodenpotentials herbeiführt, wurden nach je zehn Minuten abermals drei Tropfen Kaliumchlorid dem Elektrolyten zugefügt und das Potential der Elektrode gemessen.

Nach dem 1. Zusatz: Potential − 0,72 Volt und Ampère 0
„ „ 2. „ „ — 0,59 „ „ „ 0
„ „ 3. „ „ — 0,47 „ „ „ 0

Es zeigte sich, daß auch hierdurch kein positives Potential erzielt wurde.

Bei diesen Versuchen wurde noch eine wichtige Beobachtung gemacht:

Nach dem zweiten Zusatz von Kaliumchlorid waren nämlich auf der Elektrode einige gelbbraune Punkte zu bemerken. Mit der Vergrößerung der Menge des Chlorids wurden dieselben größer und es entstand schließlich ein schwammiger, hellbrauner bis orangefarbiger Mantel um die Elektrode. Nachdem das Potential — 0,47 gemessen war, ließ ich ohne weiteren Zusatz von Kaliumchlorid die Elektrolyse 10 Stunden lang weiter gehen. Nach dieser Zeit betrug das Potential — 0,36 Volt; war also ein klein wenig gestiegen.

Die Wirkungsweise der Chlor-Ionen in Cyankalium dürfte so zu verstehen sein, daß dieselben infolge ihrer großen Reaktionsgeschwindigkeit sofort Ferrosalz bilden, welches aber durch das Cyankalium in komplexe Salze übergeführt wird. Dadurch tritt anodische Schichtbildung ein, wodurch der aktivierende Einfluß der Chlor-Ionen wieder aufgehoben wird, und somit das Potential sich kaum verändert.

Das Cyankalium unterscheidet sich von den vorher verwendeten Salzen vor allem dadurch, daß es stark alkalisch reagiert. Bekanntlich gelingt es gerade in alkalischen Lösungen sehr leicht, Eisen zu passivieren und darauf dürften auch die merkwürdigen Erscheinungen beruhen, die gerade bei diesem

Salze beobachtet wurden. Deshalb kam noch ein weiterer Versuch zur Ausführung, bei dem die alkalische Reaktion des Cyankaliums durch einen entsprechenden Zusatz von Schwefelsäure aufgehoben wurde.

Die Eisenelektrode wurde in Cyankaliumlösung bei Punkt 190 polarisiert und das Potential zu — 1,13 Volt gemessen (Ampère 0,02). Die Anode überzog sich bald mit dichten Gasbläschen, dagegen trat Schlierenbildung noch nicht sichtbar auf. Nach 5 Minuten erfolgte ein Zusatz von drei Tropfen Schwefelsäure; die Nadel des Ampèremeters ging auf 0,31. Das Potential betrug nach sofortiger Messung + 0,02 Volt, um jedoch nicht weiter anzusteigen. Vielmehr ging es ständig zurück:

nach	5	Minuten	— 0,11 Volt
„	5	„	— 0,32 „
„	5	„	— 0,61 „

Diesmal konnte ebenfalls noch keine Schlierenbildung festgestellt werden. Auf weiteren Zusatz von drei Tropfen Schwefelsäure stellte sich das Potential auf — 0,08 Volt ein und die Nadel des Ampèremeters zeigte auf 0,35. Jetzt erfolgte auch eine schwache Schlierenbildung von gelöstem Eisensalz. Das positive Potential hielt sich nun etwas länger; aber trotzdem erfolgte ein ständiges Sinken:

nach	5	Minuten	+ 0,07 Volt
„	5	„	+ 0,04 „
„	5	„	+ 0,02 „
„	5	„	— 0,09 „
„	5	„	— 0,25 „
„	5	„	— 0,42 „
„	5	„	— 0,71 „

Auf Stromunterbrechung erfolgte ziemlich rasch positives Potential; nach zehn Minuten betrug es + 0,28 Volt und nach weiteren 5 Minuten + 0,37 Volt. Demnach ist das Potential des Eisens auf Grund der entstandenen Blausäure positiver geworden als in reinem Cyankalium (+ 0,13 Volt und 0,08 Volt).

Die Versuche haben ergeben, daß das Eisen als Anode in Cyankalium sehr leicht passiv wurde und demgemäß bei kleiner Spannung schon negatives Potential annimmt. Es erklärt sich dies sehr einfach durch die geringe Reaktionsgeschwindigkeit der entladenen CN-Ionen mit Eisenatomen und weiterhin auch durch die Anwesenheit von verhältnismäßig viel OH-Ionen, deren Entladung natürlich wegen der Sauerstoffbildung sofort zur Passivität führen muß. Der Anwesenheit der OH-Ionen in der Lösung ist auch die geringe aktivierende Wirkung eines Kaliumchloridzusatzes (Cl-Ion) zuzuschreiben. Während in Kaliumnitrat, bezw. Kaliumsulfat das anodisch passivierte Eisen durch Kaliumchloridzusatz sofort in Lösung geht, läßt sich hier eine sofortige Auflösung nicht konstatieren. Doch wird die Einwirkung der Chlor-Ionen nicht vollständig verhindert, wie sich aus einer geringen Erhöhung des Potentials ersehen läßt. Ferner ist ja auch beobachtet worden, daß mit dem Vorhandensein der Chlor-Ionen auf der Anode Komplexsalzbildung erfolgte. Es entstanden kleine Deckschichten, die mit dem weiteren Zusatz von Kaliumchlorid stärker wurden. Diese Schichtbildung ist die eigentliche Ursache, daß das Eisen durch die Chlor-Ionen nicht aktiviert wurde. Entfernt man durch Zusatz von Schwefelsäure die freien OH-Ionen, wodurch natürlich freie Blausäure entsteht, und die Hydrolyse zurückgedrängt wird, so läßt sich, wenn auch nur für kurze Zeit, die Aktivierung herbeiführen; denn die geringe Menge freier Blausäure wird durch die Elektrolyse bald verbraucht, so daß die ursprünglichen Verhältnisse wieder hergestellt werden.

VIII.

Zusammenfassung.

Nachdem nun die im Vorhergehenden ausgesprochenen Anschauungen über das Eintreten des passiven Zustandes bei der Elektrolyse durch meine Versuche eine vollständige Bestätigung erfahren haben, ist es nicht uninteressant, die wichtigsten Theorien über die Passivität diesen Auffassungen gegenüberzustellen.

Die Anschauung, daß die Passivität des Eisens von einer Änderung der Wertigkeit des Eisenatoms bedingt ist, hat durch die vorliegenden Versuche keine Stütze erhalten; sie dürften daher nicht zu Recht bestehen.*)

Es ist sodann auf die Oxydtheorie zurückzukommen, da sie, obwohl die älteste, in jüngster Zeit wieder Anhänger gefunden hat. Der Hauptgegner dieser Theorie, Hittorf, ist der Meinung, daß passives Metall in einer nicht genau bestimmbaren Weise geändert sei. Die Ergebnisse vorliegender Versuche haben jedoch zweifellos festgestellt, daß das chemische Verhalten des aktiven und des passiven Eisens vollständig gleich ist. Es sei vor allem daran erinnert, daß trotz hohen negativen Potentials das Eisen in den verschiedenen Elektrolyten anodisch gelöst wurde.

Es ist nun von Goldschmidt und Haber, ferner Krassa nachgewiesen worden, daß tatsächlich anodisch erzeugte Deckschichten Passivität verursachen können, daß das darunter befindliche unedle Metall um so edler erscheint, je dichter diese Schicht ist. Sichtbare Oxydüberzüge von solchen Eigenschaften entstehen nach Erich Müller und Spitzer bei Cu, Co, Sn, Pb.

Eine allgemeine Aufnahme der Oxydtheorie ist trotzdem nicht erfolgt, da zunächst trotz feiner Beobachtungsmittel nach W. J. Müller und Königsberger derartige Oxydschichten nicht immer festgestellt werden konnten. Vor allem aber spricht gegen die Theorie, daß man bei Eisen und seinen ihm ähnlichen Metallen für das Eintreten des passiven bezw. aktiven Zustandes ein Entstehen oder Verschwinden von Oxyden annehmen muß; und zwar unter Umständen, unter denen nach dem chemischen Verhalten der bekannten Oxyde dieser Metalle solche Erscheinungen nicht zu erwarten sind. Eine derartige Schicht müßte weiterhin ein gutes elektrisches Leitvermögen besitzen; denn passive Metalle setzen dem Stromdurchtritt durch ihre Oberfläche keinen merklichen Widerstand entgegen.

Bei den Elektrolyten Kaliumnitrat und Kaliumsulfat, in welchen das Eisen passiv wurde, konnte eine anodische

*) S. auch Fredenhagen Zeitschrift f. Physik. Chemie. 63/I. 1908.

Deckschicht nicht festgestellt werden. Daß auch eine äußerst dünne, nicht sichtbare Schicht nicht die Ursache für die Passivität der Elektrode gewesen sein kann, haben die Versuche deutlich bewiesen, bei welchen die geringen Zusätze von Kaliumchlorid genügt hatten, die Passivität sofort und völlig zu beseitigen.

Es ist nun interessant, daß es in Kaliumchlorid allein, worin sich das Eisen ständig aktiv verhielt, schließlich trotzdem bei genügend langer Polarisation unter Verwendung hoher Spannung bezw. Stromdichte gelang, dieselben Merkmale der Passivität hervorzurufen. Die lange Einwirkung der Polarisation hatte die Bildung einer anodischen Oxydschicht verursacht, deren rein mechanische Wirkung darin bestand, daß sie die Chlor-Ionen des Kaliumchlorids nicht mehr zu der Anode gelangen ließ. Infolgedessen mußte der Strom die Anionen des Wassers an der Anode zur Abscheidung bringen und Sauerstoff erzeugen, welch letzterer dem Eisen ein passives Potential erteilte. Die Passivierung durch Deckschichtbildung hat auch bei den Versuchen, bei welchen unter Benutzung von Cyankalium als Elektrolyt dem passivierten Eisen Kaliumchlorid zugefügt worden war, stattgefunden.

An die Oxydtheorie schließen sich die Auffassung Fredenhagens und die Theorie von Fraunberger an, welche beide die Passivität auf das Problem der anodischen Gasbeladung zurückführen. Es ist natürlich, daß auch Gasbeladungen analog der Deckschichten wohl imstande sein können, das Potential zu beeinflussen und so dem Bestreben der Anode sich aufzulösen, einen gewissen Widerstand entgegensetzen. Jedoch ist ausdrücklich zu betonen, daß durch anodische Gasbeladungen das Eisen selbst in keiner Weise chemisch sich geändert hat.

Auch Le Blanc und Levi heben hervor, daß nichts zu der Annahme zwingt, daß Gasbeladungen als Ursache für die Passivität betrachtet werden müssen. Auf Grund seiner Untersuchungen führt dann Le Blanc aus, daß die Vorstellung von Metallen mit geringer Ionenbildungs-Geschwindigkeit nichts befremdendes an sich habe und erklärt darnach die Passivität gewisser Metalle derart, daß dieselben ihren mindest-

wertigen Ionen mit sehr beschränkter Geschwindigkeit in Lösung senden. Damit hat Le Blanc als erster die Passivität mit Reaktionsgeschwindigkeiten verknüpft. Die Auffassung Le Blancs unterscheidet sich jedoch wesentlich von den Anschauungen, wie sie im Laufe dieser Untersuchungen gewonnen wurden.

Während Le Blanc die Ionenbildungsgeschwindigkeit des Eisens als variabel annimmt, haben die Versuche dieser Arbeit bewiesen, daß die Eisenelektrode sowohl im aktiven als auch passiven Zustand vollständig die gleichen chemischen Eigenschaften aufweist. Es folgt daraus, daß die Verlangsamung der anodischen Auflösung des Eisens nicht vom Eisen ausgehen kann, sondern daß vielmehr auf Grund der chemischen Verwandtschaft der verschiedenen Anionen zu Eisen eine ebenfalls verschiedene Reaktionsgeschwindigkeit zwischen beiden die Folge sein muß.

An die Theorie von Le Blanc knüpft Foerster an, und wirft die Frage nach dem aktiven Zustand des Eisens auf. Er sagt: „Da es für die Metalle, die passiv werden können, zwei Zustände, den aktiven und den passiven, gibt, nötigt die Reaktionsgeschwindigkeitstheorie dazu, im passiven Zustand einen negativen, einen hemmenden und im aktiven einen beschleunigenden, positiven Katalysator anzunehmen".*) Auf Grund seiner Versuche sagt Foerster weiter, daß es nahe liegt, der vom Eisen aufgenommene Wasserstoff sei die Ursache, der Katalysator, der den aktiven Zustand bedingt.

Auch Sackur hat die Passivität auf katalytische Vorgänge zurückgeführt.

An dieser Auffassung ist auszusetzen, daß durch Zurückführung der Passivität auf Katalyse für die Erkenntnis der Ursache dieser Erscheinung nichts gewonnen wird; denn katalytische Vorgänge sind ihrem eigentlichen Wesen nach ebenfalls völlig unbekannt. Es ist aber auch schwer, sich vorzustellen, daß durch den aufgenommenen Wasserstoff die Ionenbildung des Eisens beschleunigt werden solle und

*) Beiträge zur Kenntnis des elektromotorischen Verhaltens des Eisens.

dagegen durch aufgenommenen Sauerstoff und ähnliche Gase verringert werden könne.

Die Auffassung Foersters bringt ferner für die vorliegenden Versuche keine Erklärung; besonders wenn man die momentane Aktivierung des in Kaliumnitrat und Kaliumsulfat passivierten Eisens durch die winzigen Chloridmengen bedenkt.

In kurzen Zügen sollen noch die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zusammengefaßt werden:

Aus der Tatsache, daß Eisen in passivem Zustand genau wie im aktiven Ionen in Lösung schickt, und die Anode auf Stromunterbrechung stets von selbst wieder ein positives Potential annimmt, d. h. aktiv wird, geht zweifellos hervor, daß das Eisen als solches chemisch völlig dasselbe geblieben ist; lediglich die Art der elektrolytischen Vorgänge ist die Ursache für das verschiedene Verhalten des Eisens.

Diese an der Elektrode auftretenden Reaktionen sind vollständig abhängig von den Anionen der benutzten Elektrolyte. Solche Anionen, welche nach ihrer Entladung mit Eisen energisch sich zu verbinden imstande sind, reagieren rasch und vollkommen mit demselben, so daß zu anderen Reaktionen keine Veranlassung besteht; d. h. es erfolgt aktives Verhalten der Anode.

Anders ist die Sachlage, wenn die Anionen Sauerstoff enthalten, oder mit Wasser leicht in Säure und Sauerstoff übergehen können. Infolge der geringen Reaktionsgeschwindigkeit des Sauerstoffs zu Eisen kann eine anodische Auflösung nur solange erfolgen, als die Anionen restlos mit dem Eisen unter Salzbildung reagieren können. Dies ist der Fall bei geringen Spannungen, solange die pro Zeiteinheit ausgeschiedenen Ionen eben noch mit dem Eisen reagieren können. Wird die Stromdichte aber weiter gesteigert, so wächst die Anzahl der entladenen Anionen über den Betrag, welcher noch mit Eisen reagieren kann. Sie treten daher mit Wasser in Reaktion und der dabei entstehende Sauerstoff entweicht in freier Form unter gleichzeitiger Ausbildung eines Sauerstoffpotentials an der Elektrode.

Daß diese Reaktion verhältnismäßig leicht eintritt, geht aus den Versuchen mit Ferrosulfat hervor.

Alle Metalle, die eine geringe Verwandtschaft zu Sauerstoff aufweisen, sind demgemäß auch leicht zu passivieren. (Pt, Au, Ni, Co, Cr, Mo, Wo, Vd, Nb, Ru.) Dagegen verhalten sich z. B. Zn und Cd infolge ihrer großen Reaktionsgeschwindigkeit zu Sauerstoff stets aktiv.

Das Fazit aller dieser Versuche ist, daß ein wirklicher Unterschied zwischen aktivem und passivem Eisen gar nicht besteht und das Eisen in beiden Fällen genau chemisch dasselbe bleibt. Die Passivität, wie sie auf elektrochemischem Weg erhalten wird, ist dem Eisen nur durch die an demselben stattfindenden anodischen Vorgänge aufgedrückt und verschwindet mit dem Aufhören derselben von selbst wieder.